

Zur Kenntnis und Darstellung
höherer n-Alkyl-isothiocyanate und n-Alkyl-isocyanidchloride

Ludwig Fehr

ZUR KENNTNIS UND DARSTELLUNG

HÖHERER n-ALKYL-ISOTHIOCYANATE UND n-ALKYL-ISOCYANDICHLORIDE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Ludwig Fehr

aus

Mindelheim/Schwaben

März 1959

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Erich Schmidt
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **27. MAI** 1959

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Erich Schmidt

im Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Januar 1956 bis Dezember 1958.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für seine mir stets erwiesene freundliche Unterstützung und Förderung herzlich danken.

Auch dem Herrn Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen, danke ich herzlich für die Förderung meiner Ausbildung.

An dieser Stelle möchte ich auch den Herren Dr. Rudolf Hofmann, Dormagen, Dr. Heinz Temming, Glückstadt, Dr. Heinrich Seibert, Leverkusen und Dr. Alfons Ascherl, Burghausen für deren stets bereitwillige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Weiterhin danke ich den Elektrochemischen Werken, München-Höllriegelskreuth, der Deutschen Hydrierwerke AG, Düsseldorf, der schwedischen Firma Liljeholmens Stearinfabriks Aktiebolag, Stockholm sowie der Firma Armour Chemikalien Tietgens und Robertson G. m. b. H., Hamburg, für die Unterstützung mit Natriumchlorit und langkettigen Aminen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555228_0033

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung

I. Höhere n-Alkyl-isothiocyanate als Produkte der Oleochemie . .	1
II. Eigenschaften und Bedeutung der höheren n-Alkyl-isothiocyanate	2
III. Bisheriger Stand der Forschung über die Darstellung höherer n-Alkyl-isothiocyanate	4
IV. Die Bedeutung von Emulgatoren für die rationelle Darstellung höherer n-Alkyl-isothiocyanate	5

Theoretischer Teil

I. Bildung der Ammoniumdithiocarbamate	7
II. Die Oxydation mit Natriumchlorit	8
III. Die Reinigung und Aufarbeitung der Isothiocyanate	9
IV. Die Molekularrefractionen der höheren n-Alkyl-isothiocyanate .	10
V. Die Charakterisierung der Isothiocyanate als Monothioharnstoffe	11
VI. Die Chlorierung der höheren n-Alkyl-isothiocyanate und die Umsetzung der Chlorierungsprodukte mit Alkoholen	11

Experimenteller Teil

I. Die Ausgangsmaterialien	13
II. Die Emulgatoren	14
III. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von n-Alkyl-isothiocyanaten mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen	15
IV. Vorschrift zur Darstellung monosubstituierter Thioharnstoffe . .	18
V. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung höherer n-Alkyl-isocyan-dichloride und deren Umsetzung mit Äthanol und tert. -Butanol	19
VI. Beschreibung der Versuche	20
n-Octadecyl-isothiocyanat	20
n-Octadecyl-monothioharnstoff	22
n-Octadecyl-isocyan-dichlorid	23
n-Octadecyl-äthylurethan	24

n-Hexadecyl-isothiocyanat	24
n-Hexadecyl-monothioharnstoff	25
n-Hexadecyl-isocyandichlorid	26
n-Hexadecyl-äthylurethan	26
n-Tetradecyl-isothiocyanat	27
n-Tetradecyl-monothioharnstoff	28
n-Tetradecyl-isocyandichlorid	28
n-Tetradecyl-äthylurethan	29
n-Tetradecylamin-hydrochlorid	29
n-Dodecyl-isothiocyanat	30
n-Dodecyl-monothioharnstoff	31
n-Dodecyl-isocyandichlorid	32
n-Dodecyl-äthylurethan	32
n-Decyl-isothiocyanat	33
n-Decyl-monothioharnstoff	34
n-Decyl-isocyandichlorid	35
9-Octadecenyl-isothiocyanat	35
9-Octadecenyl-monothioharnstoff	37
9-Octadecenyl-isocyandichlorid	37
9-Octadecenyl-methylurethan	38

Anhang

I. Darstellung von 3, 3 -Diisothiocyano-dipropyläther	39
II. Versuche zur Entschwefelung von Isothiocyanaten	40
III. Versuch einer Umsetzung von α -Brompropionester mit Silber- cyanid nach Gautier	40
IV. Versuch einer thermischen Abspaltung von Hydroxylamin aus Cyclohexyl-isuretin	41
Tabellen	43-- 56
<u>Literaturverzeichnis</u>	57

EINLEITUNG

I. Höhere n-Alkyl-isothiocyanate als Produkte der Oleochemie

In unserem Laboratorium beschäftigen wir uns seit geraumer Zeit mit der rationellen Darstellung von Isothiocyanaten ¹⁾, denn aus ihnen bereitet man mit Aminien Thioharnstoffe von der Zusammensetzung $R-NH-CS-NH-R'$ und aus diesen wiederum durch Oxydation Carbodiimide $R-N=C=N-R'$ ²⁾.

Die Erforschung der langkettigen Isothiocyanate liefert darüber hinaus einen Beitrag zur Oleochemie ³⁾.

Diese Bezeichnung wurde in neuerer Zeit für den immer mehr an Bedeutung gewinnenden Industriezweig vorgeschlagen, der sich mit der Entwicklung derjenigen chemischen Produkte beschäftigt, die unmittelbar oder mittelbar aus natürlichen Fetten oder Ölen gewonnen werden. Unter diesem Begriff versteht man z. B. die Gewinnung von Fettsäuren und Glycerin durch Verseifung der Fette sowie die Gewinnung diverser Fettsäurederivate.

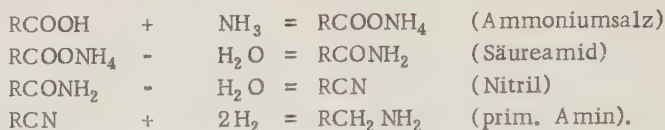
Unter den in der Natur vorkommenden Fettsäuren werden die folgenden in industriellem Masstab gewonnen und bilden entweder rein oder im Gemisch mit anderen die Hauptquelle für die Produkte der Oleochemie:

- a) die gesättigten Fettsäuren, hauptsächlich Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure,
- b) die ungesättigten Fettsäuren, vor allem Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

Drei dieser Säuren, nämlich die Stearinsäure, die Palmitinsäure und die Ölsäure sind im Walrat, dem aus dem Schädel des Pottwals gewonnenen Talg, enthalten, der bis vor kurzem die einzige nennenswerte Quelle für die Fettsäuren bildete. Heute kommen dazu noch verschiedene Pflanzenöle, vor allem der Wal-Tran und andere Fischöle. Aus diesen Rohstoffen gewinnt die Industrie ⁴⁾ durch Verseifung und nachfolgende fraktionierte Destillation ^{5, 6)} die Fettsäuren, die ihrerseits wieder zu den verschiedensten Stoffen und Stoffgruppen der Oleochemie weiterverarbeitet werden. Da fast alle modernen Methoden zur Darstellung der Isothiocyanate von den Aminien ausgehen, sind für uns die Stickstoffderivate der Fettsäuren von besonderem Interesse.

Wenn man auf eine Fettsäure unter bestimmten Bedingungen Ammoniak einwirken lässt, erhält man das Ammoniumsalz dieser Säure. Daraus gewinnt man durch Abspaltung von einem Molekülwasser das Säureamid und durch Entzug eines

weiteren Moleküls Wasser das Nitril. Durch Hydrierung des Nitrils gelangt man schliesslich zum primären Amin. Für diesen Umwandlungsprozess mag das folgende allgemeine Reaktionsschema gelten:



Selbstverständlich verlaufen diese Reaktionen in Wirklichkeit nicht nach obigem vereinfachtem Schema. Ebenso wenig geht die Umsetzung der Fettsäuren zum primären Amin notwendigerweise in vier getrennten Stufen vor sich. In der Praxis lässt man vielmehr die Fettsäuren mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators reagieren und erhält direkt das Nitril in befriedigender Ausbeute. Dieses Verfahren verläuft automatisch und kontinuierlich ⁷⁾ und wird heute in grossem Umfang durchgeführt. Die Reduktion des Nitrils durch katalytische Hydrierung ist derzeit die wichtigste Methode zur Darstellung primärer Amine. Beim industriellen Verfahren dient Raney-Nickel als Katalysator ⁸⁾. Die Bildung von primärem Amin wird durch die Anwesenheit von Ammoniak bei der Hydrierung begünstigt.

Eine andere Methode zur Darstellung gesättigter primärer Amine liefert gleichzeitig neben dem Amin das Nitril. Bei diesem Verfahren ⁹⁾ leitet man die Fettsäure in Dampfform zusammen mit Ammoniak und Wasserstoff über einen Katalysator aus Nickel-Molybdänsulfid.

Die langkettigen Amine haben selbst eine gewisse industrielle Bedeutung, z. B. als korrosionshemmende Mittel. Ausserdem bilden sie mit organischen und anorganischen Säuren wasserlösliche Salze, die zur Flottation von Mineralien verwendet werden können. Die quarternären Ammoniumsalze zeichnen sich durch bakterizide Eigenschaften aus. In erster Linie aber bilden die langkettigen primären Amine die Ausgangsstoffe für eine Reihe von Produkten, unter denen die langkettigen Isothiocyanate einen nicht unbedeutenden Platz einnehmen.

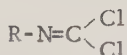
II. Eigenschaften und Bedeutung der höheren n-Alkyl-isothiocyanate

a) Die langkettigen n-Alkyl-isothiocyanate sind farblose, bei Zimmertemperatur ölige Flüssigkeiten. n-Octadecyl- und n-Hexadecyl-isothiocyanat sind bei der Temperatur von Eiswasser (0°C) bereits fest, n-Tetradecyl-, n-Dodecyl- und n-Decyl-isothiocyanat erstarren erst in der Kühltruhe und sind bei -15°C fest. 9-Octadecenyl-isothiocyanat-1 ist auch bei -15°C noch flüssig. Alle diese Isothiocyanate lassen sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Sie sind nahezu geruchlos und lösen sich leicht in Äther, Petroläther und Methylenchlorid. In Wasser sind sie absolut unlöslich. Ihre Löslichkeit in Methanol ist stark temperaturab-

hängig. Bei 23°C lösen sich jeweils:

1 Teil n-Decyl-isothiocyanat	in 5 Tl. CH ₃ OH
1 " n-Dodecyl-isothiocyanat	in 6,5 Tl. "
1 " n-Tetradecyl-isothiocyanat	in 11 Tl. "
1 " n-Hexadecyl-isothiocyanat	in 21 Tl. "
1 " n-Octadecyl-isothiocyanat	in 22 Tl. "
1 " 9-Octadecenyl-isothiocyanat-1	in 21 Tl. "

b) Bekanntlich kommen Isothiocyanate als Naturstoffe vor. Sie finden ausserdem seit geraumer Zeit Verwendung in der Medizin und der Schädlingsbekämpfung, da sie sich durch fungizide, insektizide und bakteriostatische Eigenschaften auszeichnen ¹⁰⁾. Dabei sind sie nur von geringer Toxizität ¹¹⁾. Die langkettigen Isothiocyanate erscheinen darüber hinaus geeignet zur Einführung hydrophobierender Gruppen in das Cellulosemolekül. Es seien hier besonders die Chlorierungsprodukte der langkettigen Isothiocyanate erwähnt, bei denen es sich um Verbindungen vom Typus



handelt. Diese n-Alkyl-isocyandichloride sind formell gesehen Haloidester der hypothetischen Isocyanat-Hydrate bzw. die hypothetischen Umsetzungsprodukte von Phosgen mit primären Aminen, oder aber die Alkyl-iminoderivate des Phosgens. Andererseits stellen sie die Additionsprodukte von Chlor an Isonitrile dar.

Die durch Umsetzung der Isocyan-dichloride mit Äthanol dargestellten Urethane $R-NH-CO-OC_2H_5$ zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich durch Säure leicht zu den Aminen $R-NH_2$ spalten lassen. Dieser Reaktion kommt aus folgendem Grund besondere Bedeutung zu:

Nachdem, wie wir festgestellt haben, bei der Chlorierung von 9-Octadecenyl-isothiocyanat (Oleylsenföl) die Doppelbindung nicht angegriffen wird und das zugehörige kristalline Urethan gereinigt werden kann, besteht die Möglichkeit, durch Spaltung dieses Urethans reines Oleylamin zu bereiten, dessen Darstellung bisher grosse Schwierigkeiten macht ^{18, 35)}. - In diesem Zusammenhang sei auf die Möglichkeit hingewiesen, auch jene langkettigen, mehrfach ungesättigten Amine rein darzustellen, welche aus den besonders im Flachssamenöl enthaltenen Carbonsäuren gewonnen werden. Diese Carbonsäuren verdienen besonderes Interesse, da festgestellt wurde, dass Rinder, welche mit Flachssamen-Pressrückständen ernährt werden, gegen den Maul- und Klauenseuche-Virus immun sind.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ist bereits ersichtlich, dass es sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom anwendungstechnischen Standpunkt aus

wünschenswert erscheint, mittels eines praktikablen Verfahrens langkettige Isothiocyanate in guter Ausbeute darstellen zu können.

III. Bisheriger Stand der Forschung über die Darstellung höherer n-Alkyl-isothiocyanate

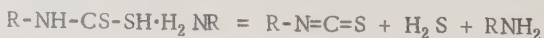
Die Literatur enthält eine Reihe von Angaben über die Darstellung von Isothiocyanaten, indes sind bei vielen die Ausbeuten unbefriedigend, bei anderen wieder handelt es sich um sehr mühevollen oder schwierige Verfahren. Wohl die wichtigste und am häufigsten angewandte Methode zur Darstellung von Isothiocyanaten beruht darauf, dass sich N-monosubstituierte Dithiocarbaminsäuren bzw. deren Salze durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Isothiocyanate überführen lassen. Die Dithiocarbamate erhält man durch Umsetzung von primären Aminen mit Schwefelkohlenstoff. (Vergleiche den theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit!) Eine ganze Reihe von Reaktionen führt zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff und damit zur Bildung von Isothiocyanat. Dabei ist in vielen Fällen das in unserem Laboratorium entwickelte Hypochlorit-¹²⁾ oder Chlorit-Verfahren¹²⁾ den früheren Methoden bezüglich der Einfachheit der Ausführung, der Wohlfeilheit der Ausgangsprodukte und grösstenteils auch der erzielten Ausbeuten überlegen.

Nach keinem der bisherigen Verfahren war es jedoch möglich, n-Alkyl-isothiocyanate von einer Kettenlänge von C₁₀ an aufwärts mit einer befriedigenden Ausbeute darzustellen.

In Ber. 74, 1372 (1941) geben Th. WAGNER-JAUREGG, H. ARNOLD und H. RAUEN einen interessanten Überblick über ihre Bemühungen, Cetylseifenöl (n-Hexadecyl-isothiocyanat) und Oleylseifenöl (9-Octadecenyl-isothiocyanat-1) zu synthetisieren. Trotz einiger durchaus richtiger theoretischer Erwägungen war es auch ihnen nicht vergönnt, lohnende Ausbeuten zu erzielen, da bei ihnen nach der Gleichung

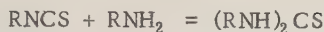


ein Amisalz entstand, aus dem sich nach Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Mercuriacetat gemäss der Gleichung



wieder Amin zurückbildete. Nach den von ihnen erzielten mässigen Ausbeuten zu urteilen war es offenbar nicht möglich, Nebenreaktionen, vor allem die des

gebildeten Isothiocyanats mit dem Amin gemäss

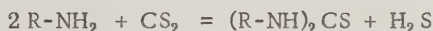


genügend auszuschalten.

Bei unseren eigenen Arbeiten wurden alle diese Nachteile dadurch vermieden, dass wir

- a) in wässrigem Medium, und zwar in starker Verdünnung arbeiten und
- b) die Amine mit Schwefelkohlenstoff in Anwesenheit von Ammoniak umsetzen, wobei nicht das Aminsalt, sondern ein Ammoniumsalt entsteht und eine Rückbildung von Amin unterbleibt.

Dass zunächst bei der Darstellung langkettiger Isothiocyanate auch wir mit zunehmender Länge der Kohlenstoffketten ein starkes Absinken der Ausbeuten zu verzeichnen hatten, lag daran, dass die Fettamine ⁺⁾ , insbesondere die bei Zimmertemperatur festen (C_{12} - C_{18}), in dem wässrig-ammoniakalischen Medium verhältnismässig reaktionsträge waren und die gewünschte Bildung von Ammoniumdithiocarbamat gegenüber einer Umsetzung von Amin mit Schwefelkohlenstoff (Fettamine sind CS_2 - löslich!) zu Dialkylthioharnstoff gemäss



in den Hintergrund trat.

Heute sind wir in der Lage, durch die Verwendung von Emulgatoren auch die langkettigen Isothiocyanate in sehr guten Ausbeuten darzustellen.

IV. Die Bedeutung von Emulgatoren für die rationelle Darstellung langkettiger Isothiocyanate

In Erkenntnis der Tatsache, dass die Umwandlung von Fettaminen mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zu Ammoniumdithiocarbamaten in wässriger Lösung besser ablaufen, bedienen wir uns geeigneter, für die einzelnen Amine spez.

Emulgatoren, um die hydrophoben Amine in eine reaktionsbereite Form zu bringen.

Die Verwendung von Emulgatoren erscheint uns gerade deshalb bemerkenswert, weil sie an biologische Vorgänge erinnert. Bekanntlich sind ja gerade

⁺⁾ Der Name „Fettamine“ ist die gebräuchliche Bezeichnung bzw. der Handelsname von n-aliphatischen Aminen, deren Alkylgruppen 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten.

in den Samen ölreicher Pflanzen stets Emulgatoren auf Eiweiss- oder Kohlehydratbasis in reichlicher Menge vorhanden.

Ausserdem bestätigt unser Verfahren bisherige Beobachtungen, nach denen einheitliche Reaktionen in wässrigen Emulsionen mehr begünstigt sein können als unter anderen Bedingungen ⁺⁾ .

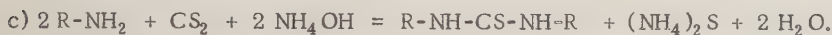
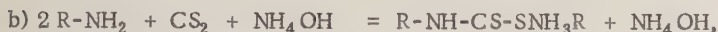
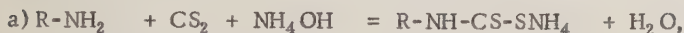
⁺⁾ G. M. Sutheim, Introduction to Emulsions, S. 92; H. Bennett, Practical Emulsions, S. 59-60 mit Hinweisen auf Beispiele. Beide Werke im Verlag von Chemical Publishing Co. Inc., New York [1947].

Das D.R.P. 531007 v. 9. 8. 1929 der I.G. FARBEN-INDUSTRIE AG beansprucht die Darstellung der Dithiocarbamate $RNHCS_2H \cdot RNH_2$ und $R_2NCS_2H \cdot R_2NH$ aus den jeweiligen Aminen und Schwefelkohlenstoff in wässrigen Emulsionen. - Das F.P. 1158131 v. 5. 10. 1956 der SCHERING AG beschreibt die vorteilhafte Darstellung von Zink-N,N-dimethyldithiocarbamaten (Pflanzenschutzmittel FUKLASIN) aus Zinkoxyd, Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff in wässriger Emulsion. - Nach dem F.P. 1047882 v. 10. 7. 1951 der FARBENFABRIKEN BAYER AG werden z. B. Vinylchlorid, Propan, Benzol, Toluol in wässrigen Emulsionen zweckdienlicher als in wasserfreiem Medium chloriert. - Die DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT vormals RÖSSLER empfiehlt zur Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe die Einwirkung von Chlor auf die wässrigen Emulsionen z. B. von Phenyläthen (F.P. 1104348 v. 13. 7. 1954), von Cyclohexan, Allylchlorid, 1,1-Diphenyl-äthen, 2-Phenylbuten-(2), Butadien (F.P. 1111980 v. 10. 11. 1954); auch nach dem US.P. 2260547 v. 15. 4. 1939 der BURTON T. BUSH INC. erhöht die Verwendung von Emulgatoren die Ausbeuten von Halogenhydrinen aus Olefinen und wässriger unterchloriger Säure. - Nach dem D.B.P. 913420 v. 14. 12. 1950 der FARBENFABRIKEN BAYER AG sind die Ausbeuten an chlorierten Kohlenwasserstoffen vermehrt, wenn z. B. Toluol oder Methylcyclohexan in neutraler oder alkalischer wässriger Emulsion mit Chlor behandelt werden. - Emulgatoren werden verwendet bei der Umsetzung der Natriumsalze N,N-disubstituierter Dithiocarbamidsäuren in wässriger Lösung mit halogenhaltigen Aldehyden (US.P. 2608575 v. 28. 1. 1950 der B. F. GOODRICH CO. oder Dichloralkanen (M. W. HARMAN und J. J. D'AMICO, J. Amer. chem. Soc. 75, 4082 [1953]) in die zugehörigen Dithiourethane sowie bei der Darstellung von Dibenzothiazol-disulfid aus dem Alkalisalz des 2-Mercaptobenzothiazols in wässriger Lösung und Chlor (US.P. 2830058 v. 10. 1. 1957 der AMERICAN CYANAMID CO.). - LA FONTE ELECTRIQUE S. A., Bex Waadt (Schweiz), beschreibt in der Auslegeschrift 1029809 v. 19. 7. 1956 des Dtsch. Bundes-Patentamtes die Behandlung von weissem Phosphor in wässriger Emulsion mit Alkalien, z. B. Natriumhydroxyd, zwecks ergiebigerer Darstellung von Hypophosphiten als nach bisherigem Verfahren.

THEORETISCHER TEIL

I. Bildung der Ammonium-dithiocarbamate

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf primäre Amine in Gegenwart von wässrigem Ammoniak ergeben sich zunächst folgende drei Reaktionsmöglichkeiten:



Wie aus der Gleichung leicht zu ersehen, ist nur die Reaktion nach a) geeignet, bei der Oxydation das gewünschte Isothiocyanat in guter Ausbeute zu liefern. Bei Reaktion nach b) beträgt die Senfölausbeute höchstens 50%, da ja die Hälfte des eingesetztenamins zur Salzbildung verbraucht wird. Dieses Salz spaltet sich bei der Oxydation in Isothiocyanat und Amin, wobei diese beiden Stoffe zu disubstituiertem Thioharnstoff weiterreagieren können (siehe Seite 5!). Tritt schliesslich Reaktion nach c) ein, so erhält man ausschliesslich Thioharnstoff.

Handelt es sich bei dem eingesetzten Amin um eine starke Base, wie es bei den zur Diskussion stehenden primären aliphatischen langkettigen Aminen der Fall ist, so bedarf es, um ein Ammoniumsalz nach a) zu erhalten, eines Überschusses an Ammoniak, da sonst - zumindest teilweise - das Amin zur Salzbildung nach b) herangezogen wird und somit nicht zu Isothiocyanat umgesetzt werden kann. Der Überschuss an Ammoniak macht sich bei der Oxydation auf keinen Fall störend bemerkbar, da Ammoniak mit langkettigen Isothiocyanaten in der Kälte praktisch überhaupt nicht zu monosubstituierten Thioharnstoffen reagiert. (Vgl. im experimentellen Teil: Darstellung monosubstituierter Thioharnstoffe.) Eine weitere Ursache für die Verminderung der Ausbeute an Isothiocyanat wurde von Th. WAGNER-JAUREGG und Mitarb. in der bereits auf S. 4 erwähnten Veröffentlichung aufgezeigt. Sie vermuteten eine Reaktion des nach der Gleichung



entstehenden Schwefelwasserstoffes mit dem Isothiocyanat zu disubstituiertem Thioharnstoff:



und trugen dem dadurch Rechnung, dass sie dem Reaktionsgemisch zur Bindung des entstehenden Schwefelwasserstoffes Mercuriacetat zusetzten. Die Tatsache, dass Isothiocyanate mit Schwefelwasserstoff reagieren, wurde bereits von PONZIO¹³⁾ erwähnt und ANSCHÜTZ¹⁴⁾ wies nach, dass diese Einwirkung in Gegenwart von kochendem Wasser viel weniger leicht erfolgt. Bei unseren Arbeiten stellten wir fest, dass kein Schwefelwasserstoff und somit keine Minderung der Senfölausbeute durch die erwähnte Folgereaktion auftritt. Der Grund dafür ist der, dass wir

- 1.) in stark verdünnter wässriger Lösung arbeiten und
- 2.) bei der Oxydation mit Chlorit - wie übrigens auch mit Hypochlorit - der Schwefelwasserstoff nach seiner Abspaltung sofort in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird.

Um die Umsetzung des gesamten eingesetzten Amins zu gewährleisten, hat es sich als nützlich erwiesen, mit einem Überschuss von Schwefelkohlenstoff zu arbeiten, da sonst das entstandene Isothiocyanat mit unverbrauchtem Amin in Reaktion tritt und die Ausbeute an Isothiocyanat beeinträchtigt wird.

II. Die Oxydation mit Natriumchlorit

Natriumchlorit (NaClO_2 , „Bayer's Bleichsalz“), das in schwach saurem Medium als faserschonendes Bleichmittel für Celluloseerzeugnisse, vollsynthetische Fasern und andere Textilien bekannt ist⁴⁾, wurde in unserem Laboratorium erstmalig in alkalischem Medium zur Oxydation organischer Schwefelverbindungen eingesetzt.

a) Beschaffenheit des verwendeten Natriumchlorits:

Bei dem zur Oxydation des Ammoniumdithiocarbamats verwendeten Natriumchlorit handelt es sich um ein 80proz. technisches Produkt¹⁵⁾. 112,5 Gramm davon entsprechen 90,4 Gramm (1 Mol) reinem Natriumchlorit.

b) Diskussion der zur Oxydation notwendigen Natriumchloritmenge:

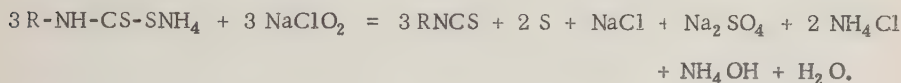
Nach der Reaktionsgleichung



sollte für die Oxydation von einem Mol Dithiocarbamat zu Isothiocyanat ein halbes Mol Natriumchlorit genügen¹⁶⁾. Es wurde in unserem Arbeitskreis jedoch

⁴⁾ In saurem Medium entsteht als eigentliches bleichendes Agens das Chlordioxyd (ClO_2).

nachgewiesen, dass diese Menge nicht voll ausreicht. Es werden vielmehr die höchsten Ausbeuten erst dann erzielt, wenn mindestens die doppelte theoretische Menge an Chlorit eingesetzt wird. Demnach könnte also auch die folgende Reaktionsgleichung gelten, nach der zur Oxydation von 1 Mol Dithiocarbamat auch 1 Mol Natriumchlorit verbraucht wird ¹⁷ :



c) Ausführung der Oxydation:

Zur Oxydation des Ammoniumdithiocarbamats wird eine konz. wässrige Lösung, in Einzelfällen auch festes Natriumchlorit benützt. Letzteres erscheint dann vorteilhaft, wenn bei der Bereitung des Dithiocarbamats bereits eine relativ grosse Menge Wasser zugesetzt werden musste. Das Oxydationsmittel soll nämlich eine gewisse Mindestkonzentration besitzen, sonst springt die Oxydation schlecht an oder sie verläuft zu langsam.

Oxydiert wird in einem Gemisch von Wasser und Methylenchlorid, etwa im Verhältnis 2 : 1. Die Anwesenheit von Methylenchlorid, welches als Lösungsmittel für das entstehende Isothiocyanat dient, ist unerlässlich. Wird nur in Wasser, also ohne CH_2Cl_2 oxydiert, so sinkt die Ausbeute an Isothiocyanat ganz erheblich ab, während eine grosse Menge Thioharnstoff gebildet wird. Auch die Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist für den gewünschten Ablauf der Reaktion von Bedeutung. Wie eine Reihe von Versuchen gezeigt hat, liegt der günstigste Temperaturbereich für die Oxydation zwischen 20° und 25°C.

III. Die Reinigung und Aufarbeitung der Isothiocyanate

Das im Methylenchlorid gelöste Isothiocyanat stellt ein Rohprodukt dar, das noch einer sorgfältigen Reinigung bedarf. Bei der Oxydation entsteht neben dem Senfölschwefel und in einer Nebenreaktion wird etwa 5 bis 10% Thioharnstoff gebildet. Beide Stoffe sind in Isothiocyanaten löslich und können durch Destillation nicht vollständig von diesen getrennt werden. Der gelöste Thioharnstoff kann aber zum Grossteil entfernt werden, wenn die Isothiocyanate nach Abdestillieren des Methylenchlorids mit Petroläther umgelöst werden. Der schwerlösliche Thioharnstoff scheidet sich ab und wird durch Filtration von der petrolätherischen Lösung des Isothiocyanats abgetrennt. Etwas schwieriger gestaltet sich die Entfernung des Schwefels, denn er bildet mit dem Senfölschwefel vielfach Anlagerungsverbindungen, die bei der Destillation ein schmutzig-gelbes bis braunes Produkt liefern.

Auf der Suche nach einem geeigneten Entschwefelungsmittel stiessen wir schliesslich auf die Kupferwolle, die befähigt ist, in der Hitze den Schwefel zu binden ⁺⁾ .

Sie geht dabei in Kupfersulfid über. Aus diesem Grunde nehmen wir bei der Aufarbeitung des Isothiocyanats die Destillation über Kupferwolle vor und erhalten so ein reines, farbloses oder nahezu farbloses Produkt. Es kommt vor, dass das so erhaltene Isothiocyanat etwas trübe und schwach gelb gefärbt ist. In diesem Fall enthält es noch etwas Thioharnstoff bzw. Schwefel. Die Trübung kann meist nach längerem Stehen durch Filtration und die Gelbfärbung durch nochmaliges Destillieren über Kupferwolle beseitigt werden.

IV. Die Molekularrefraktionen der langkettigen Isothiocyanate

An den dargestellten Isothiocyanaten beobachtet man Molekularrefraktionen, welche mit den berechneten innerhalb von 0,01 - 0,16 Einheiten übereinstimmen. Die langkettigen Isothiocyanate verhalten sich also in dieser Hinsicht ebenso, wie die in unserem Laboratorium früher untersuchten Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl-isothiocyanate ²⁷⁾. Die Annahme von E. Schmidt und D. Ross, dass bei Verwendung der Bindungssinkremente ²⁸⁾ zur Bestimmung der theoretischen Molekularrefraktionen vom Gruppenwert $\text{C-N:C:S} = 17,24^{++})$ die Grösse 0,62 als Exaltation zu subtrahieren ist, wurde durch die neuen Befunde voll bestätigt.

Die theoretischen Molekularrefraktionen MR_D für n-Decan-isothiocyanat = 63,44, n-Dodecan-isothiocyanat = 72,65, n-Tetradecan-isothiocyanat = 82,04, n-Hexadecan-isothiocyanat = 91,21, n-Octadecan-isothiocyanat = 100,488, n-Octadecen-(9)-isothiocyanat = 100,01 sind jeweils die Summen von R_D für $\text{C-N:C:S} = 16,62^{27)}$ und R_D für $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21} = 46,82^{28)}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25} = 56,03^{28)}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29} = 65,42^{28)}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33} = 74,59^{28)}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37} = 83,868^{+++)}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{35} = 83,39^{++++)}$; die zwei letzten Werte sind bisher noch nicht mitgeteilt.

⁺⁾ Es sei hier ausdrücklich betont, dass aus den Isothiocyanaten mit Kupfer oder einem anderen geeignet erscheinenden Metall der in der -N=C=S- Gruppe chemisch gebundene Schwefel nicht abgespalten werden kann.

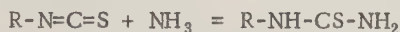
⁺⁺⁾ Diese Grösse ist die Summe der Bindungssinkremente $(\text{C-N}) = 1,57$, $(\text{N:C}) = 3,76$, $(\text{C:S}) = 11,91$; vgl. Lit. Anm. 28)

⁺⁺⁺⁾ R_D für $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37} = 83,868$ ist die Summe von R_D für $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33} = 74,59$ und $2 \times 4,639$, wenn der Wert 4,639 als R_D für CH_2 gewählt wird. Diese Grösse ist der Mittelwert aus der Summe der zahlenmässigen Unterschiede, welche die R_D für n-Alkylgruppen aufweisen und gemäss $\text{R}_D(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \text{R}_D(\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)+1})$ erhalten werden. Lit. Anm. 28), dort S. 518, Tab. 11.

⁺⁺⁺⁺⁾ R_D für $\text{n-C}_{18}\text{H}_{35} = 83,39$ wird gemäss $\text{R}_D(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}) = 83,868 - 2 \times \text{R}_D(\text{C-H}) = 2 \times 1,676 = 3,352 - \text{R}_D(\text{C-C}) = 1,296 + \text{R}_D(\text{C:C}) = 4,17$ erhalten. Lit. Anm. 28), dort S. 531, Tab. 51.

V. Die Charakterisierung der Isothiocyanate als Monothioharnstoffe

Die Siedepunkte der langkettigen aliphatischen Isothiocyanate liegen so hoch, dass sie im Vakuum, meist sogar im Hochvakuum bestimmt werden. Dadurch sind sie häufig Druckschwankungen unterworfen und auch die Temperatur des bei der Destillation verwendeten Ölbad es bleibt nicht ohne Einfluss auf die am Thermometer ablesbare Siedetemperatur der Isothiocyanate. Es erscheint daher wünschenswert, kristallisierte Derivate der Isothiocyanate mit einem eindeutig definierten Schmelzpunkt darzustellen. Solche Derivate stellen die monosubstituierten Thioharnstoffe ¹⁸⁾ dar, die durch Umsetzung der Isothiocyanate mit Ammoniak nach der Gleichung



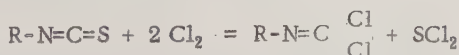
synthetisiert werden können.

VI. Die Chlorierung der langkettigen Isothiocyanate und die Umsetzung der Chlorierungsprodukte mit Alkoholen

Schon im Jahre 1874 berichteten Sell und Zierold ²⁹⁾ über die Umsetzung von Phenylsenföl mit Chlor zum Isocyanphenylchlorid ³⁰⁾. Bei diesem Stoff handelt es sich um ein sehr unangenehm zu handhabendes Produkt, das die Schleimhäute der Nase und des Rachens stark reizt und auch Atembeschwerden und Sehstörungen hervorzurufen vermag. Auf Grund dieser Eigenschaften wurde es in den Jahren 1917/18 vom deutschen Heer zeitweise als chemischer Kampfstoff eingesetzt ³¹⁾.

Im Gegensatz zum Phenyl-isocyanidchlorid sind die Alkyl-isocyanidchloride, die beim Chlorieren der langkettigen Isothiocyanate durch Substitution des Schwefelatoms durch zwei Chloratome entstehen, nichtreizende, nur schwach riechende Stoffe, die auch chemisch nicht so reaktionsfähig sind wie das Phenyl-isocyanidchlorid.

Gemäss der Reaktionsgleichung



wurden Alkyl-isocyanidchloride dargestellt, bei denen R einen acyclischen Alkylrest mit 10, 12, 14, 16 oder 18 in normaler Kette gebundenen Kohlenstoffatomen bedeutet. Auch das n-Octadecen-(9)-isothiocyanat wurde chloriert, doch gelang die Reindarstellung des Isocyanidchlorids nicht, da sich die Ver-

bindung bei der Destillation im Hochvakuum zersetzt. Es liess sich jedoch aus dem rohen n-Octadecen-(9)-isocyandichlorid ein reines, kristallines Derivat gewinnen, das zur Charakterisierung der Verbindung diene.

Alle hier beschriebenen Isocyandichloride sind farblose, bei Zimmertemperatur flüssige Substanzen. Dass das Chlor in diesen Verbindungen relativ fest gebunden ist, beweist die Tatsache, dass in der Kälte weder mit Wasser, noch mit wässrigen Alkalien eine hydrolytische Abspaltung erfolgt. Sie sind selbst gegen metallisches Natrium stabil. Auch mit Alkoholen und Aminen tritt in der Kälte keine momentane Reaktion ein, doch findet beim Erwärmen eine oft plötzliche und heftige Umsetzung unter Chlorwasserstoffentwicklung statt. In unserem Laboratorium wurden die Reaktionen der Isocyandichloride mit Alkoholen näher untersucht ⁴⁾ und dabei stellte es sich heraus, dass primäre und sekundäre Alkohole gemäss der allgemeinen Reaktionsgleichung



die entsprechenden Urethane liefern, wobei primäre Alkohole bei tieferen Temperaturen und mit grösserer Geschwindigkeit reagieren als sekundäre ³²⁾.

Ganz anders verläuft die Umsetzung mit tertiären Alkoholen. Dabei entstehen keine Urethane, sondern es erfolgt eine Spaltung der N:C-Doppelbindung unter Bildung der Amin-Hydrochloride. Im Falle der langkettigen Alkyl-isocyandichloride entstehen also die Chlorhydrate derjenigen Fettamine, die seinerzeit als Ausgangsmaterialien für die Isothiocyanate dienten.

Eine gleichartige Spaltung der Isocyandichloride kann auch durch Behandlung mit ätherische Chlorwasserstoffsäure oder mit Ameisensäure erzielt werden. ³²⁾

⁴⁾ Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn A. F. Dellmeier durchgeführt, der das Cyclohexan-isocyandichlorid mit Methanol, Isopropanol und tert. -Butanol umsetzte, während sich meine Arbeit in erster Linie mit der Umsetzung langkettiger Alkyl-isocyandichloride mit Äthanol befasst.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Die Ausgangsmaterialien

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Isothiocyanate dienten langkettige aliphatische Amine als Ausgangsmaterialien, die uns dankenswerterweise von den Firmen

LILJEHOLMENS STEARINFABRIKS AKTIEBOLAG,
STOCKHOLM 11, SCHWEDEN
(n-Hexadecyl-, n-Octadecyl- und 9-Octadecenyl-amin-1),

ARMOUR AND COMPANY,
1355 WEST 31st STREET, CHICAGO 9, ILLINOIS/USA
(n-Decyl- und n-Tetradecyl-amin),

DEUTSCHE HYDRIERWERKE AG (DEHYDAG),
DÜSSELDORF
(n-Dodecylamin).

zur Verfügung gestellt wurden. Bei diesen Aminen handelt es sich um Produkte der Grosstechnik, die ihrer Herkunft entsprechend nicht 100proz. rein sind. Für sie gelten die folgenden Typenanalysen: ⁺⁾

a) LILIEHOLMENS STEARINFABRIKS AB:

Name	Neutr. - Zahl	% prim. Amin	% sec. Amin	% Nitrile und Kohlenwasserstoff
n-Hexadecylamin	147	99	0	1
n-Octadecylamin	133	99	0	1
9-Octadecenylamin-1	133	97	0	3

Kohlenstoff-Kettenlänge in %:

Name	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ungesättigt
n-Hexadecylamin (1-Amino-hexadecan)	0	90	8	2
n-Octadecylamin (1-Amino-octadecan)	0	8	90	2
9-Octadecenylamin-1 (1-Amino-octadecen-9)	3	7	10	80

⁺⁾ Vom n-Dodecylamin der DEHYDAG liegen keine Typenanalysen vor, doch handelt es sich nach Aussehen des Amins und der Reinheit des daraus gewonnenen Isothiocyanates um ein relativ sehr reines Produkt.

b) ARMOUR AND COMPANY:

Name	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈ ungesättigt
n-Decylamin (1-Amino-decan)	3	90	7	0	0	0
n-Tetradecylamin (1-Amino-tetracecan)	0	0	4	90	4	2

Bei diesen beiden Aminen beträgt der Anteil an primären Aminen 97%.

II. Die Emulgatoren

Aus den in EINLEITUNG IV (Seite 5) geschilderten Gründen wurden bei unseren Versuchen eine Reihe von Emulgatoren der FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, eingesetzt und es erwies sich bald, dass bei Anwendung bestimmter Emulgatoren bessere Ausbeuten erzielt werden konnten. In einer Reihe von Vorversuchen wurde für jedes einzelne Amin der geeignetste Emulgator bzw. die beste Emulgatoren-Kombination ermittelt. Die beste Ausbeute wurde immer mit demjenigen Emulgator erzielt, der die gründlichste und dauerhafteste Emulgierung des Amins im Wasser bewirkte. Man ersieht daraus, dass für die Bildung von Di-thiocarbamat die Zusammensetzung des Emulgators von entscheidendem Einfluss ist. Es standen folgende Emulgatoren zur Verfügung:

EMULGATOR „O“	+)
EMULGATOR „OC“	++)
EMULGATOR „W“	+++)
EMULGATOR „WARULAT U“	}++++)
EMULGATOR „MERSOLAT K 30“	

Davon eignet sich für die Umsetzung von n-Dodecyl- und n-Tetradecylamin am besten der Emulgator „OC“, für n-Decyl-, n-Hexadecyl- und n-Octadecylamin ein Gemisch der Emulgatoren „OC“, „W“ und „Warulat U“, für 9-Octadecenylamin-1 der Emulgator „W“. Der Emulgator „Warulat U“ kann in allen Fällen durch den Emulgator „Mersolat K 30“ ersetzt werden.

+) Diäthylaminsalz der Ölsäure.

++) Diäthylamin-oleat + Methyl-cyclohexanol.

+++ Benzyl-oxydiphenylpolyglycoläther.

++++ Alkylsulfonate.

Auch bei der Darstellung von Monothioharnstoffen wird durch Zugabe von Emulgator „OC“ eine wesentlich grössere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt.

III. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Isothiocyanaten von 10 und mehr C-Atomen in gerader Kette

Eine befriedigende Ausbeute an Isothiocyanat kann nur dann erzielt werden, wenn das gesamte eingesetzte Amin zu Dithiocarbamat umgesetzt wird. Es zeigte sich bald, dass dies bei den langkettigen Aminen nur dann der Fall ist, wenn sie so fein im wässrigen Medium verteilt werden, dass bei der Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak keine grösseren Teilchen desamins vom gebildeten Dithiocarbamat eingeschlossen werden und sich so der Umsetzung entziehen können. Zur Darstellung von n-Decyl- und 9-Octadecenyl-isothiocyanat genügte es noch, die bei Zimmertemperatur flüssigen Amine unter Zusatz des entsprechenden Emulgators im Wasser zu verfrühen, um zu tragbaren Ausbeuten zu kommen. Bei den höheren Homologen des Decylamins, die bei Zimmertemperatur fest sind, wurden die Ausbeuten an Isothiocyanat mit zunehmender Kohlenstoffkette immer schlechter, wenn man die in der Reibschale zerriebenen Amine in das mit dem Emulgator versetzte Wasser einführte. Es waren daher langwierige Versuche nötig, bis es schliesslich gelang durch Verwendung eines Elektro-Mixers diese Schwierigkeiten zu überwinden.

Auch beim n-Decyl- und 9-Octadecenylisothiocyanat konnten nach der im folgenden beschriebenen Methode die Ausbeuten noch gesteigert werden, sodass diese Vorschrift für alle Isothiocyanate mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen in gerader Kette empfohlen werden kann.

Diese Isothiocyanate werden nach dem Chloritverfahren gemäss c) dargestellt und nach d) aufbereitet. Die jeweils verwendeten Ammoniumdithiocarbamate werden aus Aminen in wässriger Emulsion gemäss a), Schwefelkohlenstoff und Ammoniak nach b) erhalten.

a) Bereitung einer wässrigen Emulsion der Amine.

Wässrige Emulsionen von n-Decylamin, höheren Homologen sowie 9-Octadecenylamin-1 werden zweckdienlich in einem Mixer mit 2-Stufenschaltung bereitet. Während der drei aufeinanderfolgenden Behandlungen desamins, welche jeweils 5 Minuten dauern, trägt der Mixbecher einen gut schliessenden Deckel, der Motor wird auf Stufe 1, später kurze Zeit auf Stufe 2 geschaltet. Man beschickt den Mixbecher von 2 Liter Inhalt bei ausgeschaltetem Motor mit:

1.) 0,5 Mol Amin und 200 ccm Wasser; hierauf wird das Amin püriert.

2.) einem (Versuche 3a, 4a, 6a) oder mehreren (Versuche 1a, 2a, 5a) geeigneten Emulgatoren ²⁰⁾ sowie mit 200 ccm Wasser; alsdann wird die Emulsion bereitet.

3.) mit 200 ccm Wasser; nunmehr wird die Emulgierung des Amins beendet.

Der dickflüssige Inhalt des Mixbechers wird in einen dreifach tubulierten Rundkolben von 2 Liter Inhalt durch einen Trichter mit weitem Abflussrohr (Pulvertrichter) gesaugt, welcher mittels anliegender Gummi-Manschette die eine Öffnung des Rundkolbens verschliesst; dessen zweite trägt einen Stopfen, dessen dritte ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Im Mixbecher verbliebener Brei wird mit etwa 150 ccm Wasser in den Rundkolben gespült.

b) Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

Der Rundkolben wird nun mit einem Tropftrichter, einem wirksamen, widerstandsfähigen, elektrisch angetriebenen Rührer sowie einem Rückflusskühler versehen. Nach dem Verdünnen der Emulsion mit 1,1 Mol (82,6 ccm 25proz. wässrigem) Ammoniak wird zu dem kräftig gerührten Kolbeninhalt Schwefelkohlenstoff, im Tropftrichter mit Wasser überschichtet, während 20 Minuten getropft: 57.1 g CS_2 = 0.75 Mol (Versuche 3a, 4a, 5a, 6a); 76.2 g CS_2 = 1 Mol (Versuch 2a); 152.3 g CS_2 = 2 Mol (Versuch 1a). Wenn rückfließender Schwefelkohlenstoff am Kühler beobachtet wird, ist der Kolbeninhalt mit Wasser zu kühlen. Das anfänglich weisse, später gelbe Reaktionsgemisch, von alsbald zäher, allmählich dünnflüssigerer Beschaffenheit, wird 48 Stunden (Versuche 3a, 4a, 5a, 6a), bzw. 60 Stunden (Versuche 1a, 2a) gerührt. Dann ist die Umsetzung zu Ammonium-Dithiocarbamat beendet.

c) Oxydation zum Isothiocyanat.

Jetzt wird der Kolbeninhalt mittels 450 ccm Wasser in eine weithalsige Flasche von 5 Liter Inhalt gespült. Nach Zugabe von 500 ccm Methylenchlorid wird in die mechanisch geführte Suspension von etwa 18°C die wässrige Lösung von 84.4proz. technischem Natriumchlorit während 20 Minuten getropft: 56.3 g NaClO_2 = 0.5 Mol ²¹⁾ in 150 ccm Wasser (Versuche 3a, 4a, 5a, 6a); 112.5 g NaClO_2 = 1 Mol ²²⁾ in 300 ccm Wasser (Versuche 1a, 2a).

Während oder nach Zugabe des Natriumchlorits erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf die zweckdienliche Temperatur von 20-25°C; eine höhere Temperatur wird durch zeitweilige Kühlung mit Wasser oder Eis vermieden. Der Flascheninhalt wird nach Zugabe des Natriumchlorits 4 Stunden (Versuche 3a, 4a, 5a, 6a) bzw. 6 Stunden (Versuche 1a, 2a) gerührt. Dabei scheidet sich in mehr oder weniger grossen Mengen elementarer Schwefel ab. Bisweilen kann nach beendeter

Oxydation die Methylenchlorid-Lösung von der wässrigen Schicht erst nach 12 Stunden ⁺⁾ im Scheidetrichter getrennt werden. Die wässrige Schicht wird dreimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Lösungen von Methylenchlorid, mit 150 ccm Wasser gewaschen, werden über gegläutem, gepulvertem MgSO_4 unter öfterem Schütteln 12 Stunden getrocknet. Hierauf wird der Bodenkörper abfiltriert und mit Methylenchlorid dreimal gewaschen.

d) Aufarbeitung und Reinigung des rohen Isothiocyanats.

Das Lösungsmittel wird über ca. 15 g Kupferwolle, im Siedekolben befindlich, bei einer Ölbadtemperatur bis zu 110° abdestilliert ^{2 3)}. Der erkaltete Kolbeninhalt wird nach Zugabe von 300 ccm Petroläther (Sdp. $40-80^\circ$) geschüttelt und in der Kühltruhe bei etwa -12°C 12 Stunden aufbewahrt. ^{2 4)} Hierauf werden die dunkelgefärbte Kupferwolle sowie Schwefel abfiltriert und mit 30 ccm gut gekühltem Petroläther gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus einem Claisen-Kolben, in dessen Kugel 10 g Kupferwolle sich befinden, wird das verbliebene Isothiocyanat nach erneuter Zugabe von 10 g Kupferwolle im Vakuum neben einigen Tropfen Vorlauf innerhalb eines kleinen oder grösseren Siedebereiches vollständig abdestilliert ⁺⁺⁾.

Bisweilen trüben geringe Mengen von flüchtigen, festen Substanzen die erstmalig destillierten Isothiocyanate ^{2 5)}; diese werden nach 24-stündigem Aufbewahren durch Glasfilternutsche 3G4 ⁺⁺⁺⁾ filtriert. Die Isothiocyanate sieden bei nochmaliger Destillation über wenig Kupferwolle innerhalb eines kleinen Siedebereiches restlos, ohne Zersetzung, farblos oder fast farblos, bleiben klar, werden

⁺⁾ Wenn nach dieser Zeit die Schichten nicht getrennt sind, wird der geführte Flascheninhalt durch langsam zugetropfte 2n Chlorwasserstoffsäure allmählich neutralisiert; alsdann bricht die Emulsion. Empfehlenswert ist die Verwendung von Indikatorpapier, weil bei $\text{pH} < 6$ verminderte Ausbeuten an Isothiocyanaten erhalten werden.

⁺⁺⁾ Während der Destillation taucht der Claisenkolben bis etwa 2 cm unterhalb seines Abflussrohres in das Bad, dessen Öl mechanisch gerührt wird; vgl. Liebig Ann. Chem. 612, 14 Anm. 21 [1958].

⁺⁺⁺⁾ Hersteller: Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz.
Die Nutsche wird vor Gebrauch im Trockenschrank bei $100-110^\circ$ getrocknet.

allmählich gelblich und besitzen nach erneuter Destillation wieder das frühere Aussehen ^{+) ++)}.

IV. Vorschrift zur Darstellung monosubstituierter Thioharnstoffe

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, findet zwischen langkettigen Isothiocyanaten und wässrigem Ammoniak in der Kälte keine Umsetzung zu Monothioharnstoff statt. Dies beruht zum grossen Teil darauf, dass diese Isothiocyanate absolut wasserunlöslich sind und es daher zu keiner Reaktion mit wässrigem Ammoniak kommen kann. F. HÜTER ¹⁹⁾ versuchte deshalb die Darstellung monosubstituierter Thioharnstoffe, indem er Isothiocyanate bei Temperaturen von 35-50° in eine Mischung von gleichen Teilen alkoholischer und wässriger Ammoniaklösung eintropfte. Die Ausbeuten dieses Verfahrens befriedigten uns nicht. Wir arbeiteten daher eine eigene Methode aus, die wesentlich bessere Ausbeuten liefert und ausserdem die Bereitung von alkoholischer Ammoniaklösung unnötig macht.

Das Isothiocyanat wird in einem Kolben mit einem grossen Überschuss 25proz. wässrigem Ammoniak versetzt und einige Tropfen Emulgator „OC“ zugegeben. Dann wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und etwa 2 Stunden auf dem Dampfbad am Rückfluss erhitzt. Durch den Emulgator wird das Isothiocyanat im wässrigen Ammoniak emulgiert und beim Erhitzen tritt sofort Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch trübt sich und es scheidet sich schon bald der weisse Monothioharnstoff ab. Nach Erkalten wird er abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in wenig warmem Methanol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert der Thioharnstoff in der Kühltruhe in feinen weissen Kristallen aus. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Methanol und Trocknen über Ätznatron im Vakuum erhält man ein analysenreines Produkt.

⁺⁾ Die gleichen Ausbeuten an Isothiocyanaten, welche nach diesen Angaben aus jeweils 0,5 Mol Amin erhalten werden, beobachtet man auch bei grösseren Ansätzen.

⁺⁺⁾ Die Isothiocyanate unter VI. 1, 2, 3, 5, 6 wurden, wie auf Seite 13 f tabellarisch verzeichnet, aus Aminen dargestellt, welche mit Homologen sowie mit Oleylamin vergesellschaftet sind. Nachdem die beigemengten Amine wohl ebenfalls in Isothiocyanate verwandelt werden, können diese die Begleitstoffe der erwähnten Isothiocyanate sein.

V. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung höherer n-Alkyl-isocyandichloride
und deren Umsetzung mit Äthanol und tert. -Butanol

1.) n-Alkyl-isocyandichloride.

In einem vierfach tubulierten Rundkolben (1 NS 29, 3 NS 14.5) von 500 ccm Inhalt werden 100 g Isothiocyanat in 150 ccm Petroläther (Sdp. 40-80°) gelöst. Der Rundkolben ist mit einem elektrisch angetriebenen Rührer, einem Rückflusskühler, einem geeigneten, in die Reaktionsflüssigkeit eintauchenden Thermometer und einem Gaseinleitungsrohr versehen. Unter Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wird unter stetigem Rühren getrocknetes Chlorgas in kräftigem Strom eingeleitet. Die Reaktionstemperatur soll zwischen 0° und +10° gehalten werden. Das Reaktionsgemisch nimmt allmählich eine rotbraune Farbe an. Die Chlorierung ist beendet, wenn über der Lösung und im Rückflusskühler überschüssiges Chlor an seiner gelb-grünen Farbe erkannt werden kann. Die Reaktionstemperatur ist dann meist unter 0° abgesunken. Das Einleiten von Chlor wird nun unterbrochen, Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Einleitungsrohr entfernt, eine Claisenbrücke aufgesetzt und die anderen drei Öffnungen des Kolbens verschlossen. Dann saugt man am Wasserstrahlvakuum den Petroläther und das bei der Chlorierung entstandene Schwefeldichlorid auf einem Wasserbad von 60-80° ab. Dabei verschwindet die durch SCl_2 verursachte rote Farbe der Lösung und es verbleibt im Kolben das gelbgefärbte rohe Isocyandichlorid. Dieses wird nach Abkühlen mit 150 ccm Petroläther in einen Scheidetrichter gespült und so lange mit konzentrierter wässriger Sodalösung geschüttelt, bis mit Indikatorpapier keine saure Reaktion der Petrolätherlösung mehr festzustellen ist. Dabei scheidet sich Schwefel als milchig-weiße Substanz ab. Dann wird mit Wasser neutral gewaschen, nach Abtrennen der wässrigen Schicht die petrolätherische Lösung in eine trockene Glasstöpselflasche filtriert und unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang getrocknet.

Nach Abdestillieren des Petroläthers aus einem 250 ccm Claisenkolben wird am Hochvakuum zunächst ohne Kupferwolle, dann nochmals über 10 g Kupferwolle destilliert. Die Destillation erfolgt in der gleichen Weise wie bei den Isothiocyanaten beschrieben. Die Isocyandichloride siedeten jeweils etwa 10° tiefer als die entsprechenden Isothiocyanate. Man erhält neben etwas Vorlauf ein fast farbloses Destillat in Ausbeuten von 80-90%. Nach mehrtägigem Stehen hat sich meist ein sehr feinkristalliner weißer Körper abgeschieden. Es wird deshalb durch eine Glasfilternutsche 3G4 filtriert und nochmals am Hochvakuum über 5 g Kupferwolle destilliert. Das Isocyandichlorid ist jetzt praktisch farblos und beinahe geruchlos. Es ist aber zuweilen nicht ganz beständig, sondern trübt sich mit der Zeit etwas. Dies unterbleibt jedoch, wenn das Destillat über trockener Pottasche oder in der Kühltruhe bei -15° aufbewahrt wird. Zuweilen wurde auch

nach Wochen eine geringe Abspaltung von Chlorwasserstoff beobachtet. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass ein Teil der Analysen für Kohlenstoff etwas zu hohe, für Chlor dagegen zu niedere Werte ergab.

2.) n-Alkyl-carbaminsäure-äthylester (Urethane).

Die Isocyandichloride werden in einem Rundkolben mit einem Überschuss an Äthanol versetzt und bei aufgesetztem Kühler 6-8 Stunden am Rückfluss gekocht. Schon bald setzt eine Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, der durch den Rückflusskühler entweicht. Nachdem die Reaktion beendet ist, destilliert man den grösseren Teil des Alkohols ab. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung kristallisiert in der Kühltruhe alsbald eine weisse Substanz aus, die einmal aus Petroläther umkristallisiert und dann über Ätznatron im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Man erhält in recht guter Ausbeute (über 90%) ein reinweisses, feinkristallines Urethan.

3.) n-Alkylamin-Hydrochloride.

In einem Rundkolben entsprechender Grösse werden jeweils 1/10 Mol der Isocyandichloride in 50 ccm Petroläther gelöst, mit 22,24 g tert.-Butanol (Verhältnis 1:3) versetzt und drei Tage lang am Rückfluss erhitzt. Dann destilliert man einen Teil des Petroläthers und das überschüssige tert.-Butanol ab. In der Kälte kristallisiert eine weisse Verbindung aus, die abgenutscht und mit eiskaltem Petroläther gewaschen wird. Aus dem Filtrat lässt sich nach Einengen in der Kühltruhe eine zweite Fraktion gewinnen. Beide Fraktionen werden in einem Extraktor 6 Stunden lang mit Äther extrahiert und im Vakuumexsiccator über Ätznatron getrocknet. Das Amin-Hydrochlorid ist dann analysenrein.

VI. Beschreibung der Versuche.

1a) n-Octadecyl-isothiocyanat, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

Die grundlegenden Versuche zur Darstellung langkettiger Isothiocyanate wurden mit dem n-Octadecylamin vorgenommen. Es war eine lange Reihe von Versuchen nötig (siehe Tabelle!), bis befriedigende Ergebnisse erzielt werden konnten. Bei den ersten Versuchen wurde das Amin in einer Reibschale fein zerrieben und die Umsetzung zu Dithiocarbamat unter Zusatz von 2 ccm Emulgator „OC“ bei einem 1/8 Mol-Ausatz vorgenommen. Trotzdem die Mengen des angewandten Ammoniaks und Schwefelkohlenstoffes variiert wurden, blieb die Ausbeute an Isothiocyanat minimal. Es entstand zum grössten Teil n-Octadecyl-dithioharnstoff. Die Verwendung von 2 ccm Emulgator „W“ brachte eine Ausbeute von 35%. Erst als mehrere Emulgatoren gleichzeitig verwendet wurden, stiegen die Ausbeuten auf 50-70% an. Unter den erprobten Mischemulgatoren erwies sich am

wirksamsten eine Kombination der Emulgatoren „OC“, „W“ und „Warulat U“. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde dann das Amin in einem Bauknecht-Mixer mit Wasser und dem Mischemulgator zu einem zähen, sahnigen Brei geschlagen und dieser in einem Dreihalskolben weiterverarbeitet. Mit diesem Verfahren liessen sich Ausbeuten von ca. 90% erzielen.

Entsprechend der Grösse des Mixers empfiehlt es sich, in einem Arbeitsgang jeweils einen 1/2 Mol-Ansatz zu machen. Dazu werden 134,75 g = 0,5 Mol n-Octadecylamin mit 600 ccm Wasser und einem Emulgatoremisch bestehend aus 2 ccm „OC“, 2 ccm „W“ und 2 g „Warulat U“ im Mixer nach der allgemeinen Vorschrift behandelt und nachfolgend in einem Dreihalskolben von 2 Liter Inhalt mit 82,6 ccm wässrigem Ammoniak versetzt (25proz. Lösung) und mit 152,3 g = 2 Mol Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Beim Schwefelkohlenstoff handelt es sich um das Vierfache der gemäss der Reaktionsgleichung notwendigen Menge. Die Versuchsreihe hat jedoch gezeigt, dass gerade bei diesem grossen Überschuss die besten Ergebnisse erzielt wurden. Das Reaktionsgemisch wird in der Regel 60 Stunden geführt. Bei der Oxydation des Dithiocarbamates beträgt die Gesamt-Wassermenge 1-1,2 Liter und die Methylenchlorid-Menge dementsprechend 500-600 ccm. Es soll nicht zu kräftig geführt werden, da sonst ein Teil des leichtflüchtigen Methylenchlorids ausgeführt wird. Im Verlauf von ca. 20 Minuten gibt man eine Lösung von 112,5 g technischem Natriumchlorit in 300 ccm Wasser zu ⁺⁾. Die Temperatur steigt rasch an. Es muss meist zweimal mit Eiswasser gekühlt werden um die Reaktionstemperatur in dem günstigen Bereich von 20-25° zu halten. Die Oxydationsdauer beträgt 6 Stunden, kann aber etwas variieren, je nachdem in grösserer oder kleinerer Konzentration oxydiert wird. Nach beendeter Oxydation erfolgt die Trennung der wässrigen Schicht (oben) von der Methylenchlorid-Lösung (unten) meist sehr rasch ohne dass mit 2n HCL neutralisiert werden muss. Dreimaliges Ausschütteln der wässrigen Schicht mit je 50 ccm Methylenchlorid genügt, um alles Isothiocyanat aus dem Wasser zu entfernen. Bei der Oxydation scheidet sich regelmässig eine mehr oder weniger grosse Menge Schwefel ab. Die Lösung des rohen n-Octadecylisothiocyanates in Methylenchlorid ist stets trübe, jedoch verschwindet diese Trübung beim Trocknen. Die Aufbereitung und Reinigung des rohen Isothiocyanates erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Man erhält ein klares, fast farbloses Produkt, das, um es völlig farblos und analysenrein zu erhalten, noch ein zweites Mal über weiteren 5 g Kupferwolle destilliert wird.

⁺⁾ Ist bei der Oxydation die Wassermenge einmal grösser als 1,2 l, so kann das NaClO₂ portionsweise als feste Substanz zugegeben werden.

Die Ausbeute beträgt ca. 92% d. Th.

Siedepunkt:

140-142°C;

Druck:

0.003 mm Hg;

Ölbadtemperatur:

175°C.

Analyse: C₁₉H₃₇NS

Kohlenstoff:

C_{ber.} = 73.24%

C_{gef.} = 73.23%

Wasserstoff:

H_{ber.} = 11.97%

H_{gef.} = 11.98%

Stickstoff:

N_{ber.} = 4.496%

N_{gef.} = 4.836%

Molekulargewicht:

MG = 311.56

Dichte:

d₄²⁰ = 0.8854

Brechungsindex:

n_D²⁰ = 1.4825

Molrefraktion:

MR_D ber. 100.488

MR_D gef. 100.40

1b) n-Octadecyl-monothioharnstoff, CH₃-(CH₂)₁₇-NH-CS-NH₂.

5g reines Octadecyl-isothiocyanat werden in einem Kolben mit 80 ccm 25proz. wässrigem Ammoniak übergossen, drei Tropfen Emulgator „OC“ zugeben und bei aufgesetztem Rückflusskühler 2 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Dabei scheidet sich ein weisser Kristallkuchen ab, der nach Erkalten abgenutscht und zweimal aus Methanol umkristallisiert wird. Nach dem Trocknen in Vakuum-Exsiccator über Ätznatron erhält man einen rein weissen, feinkristallinen n-Octadecyl-monothioharnstoff

vom Schmelzpunkt

112°C.

Die Ausbeute beträgt

5.06 g = 96% d. Th.

Analyse: C₁₉H₄₀N₂S

Kohlenstoff:

C_{ber.} = 69.445%

C_{gef.} = 69.230%

<u>Wasserstoff:</u>	H _{ber.} = 12.27%
	H _{gef.} = 12.28%
<u>Stickstoff:</u>	N _{ber.} = 8.526%
	N _{gef.} = 8.762%
<u>Molekulargewicht:</u>	MG = 328.592

1c) Tabelle zum n-Octadecyl- isothiocyanat.

Siehe Seite 43-46

1d) n-Octadecyl-isocyandichlorid, CH₃-(CH₂)₁₇-N=CCl₂.

100 g n-Octadecyl-isothiocyanat wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und im Verlauf von drei Stunden chloriert. Dann wurde auf einem Wasserbad von 80° das Lösungsmittel sowie das bei der Chlorierung entstandene Schwefeldichlorid am Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das rohe, gelbgefärbte Isocyandichlorid liess man abkühlen und behandelte es dann weiter nach der allgemeinen Vorschrift. Bei der Hochvakuumdestillation ging bei einer Ölbadtemperatur von 175° zunächst eine kleine Menge eines gelblichen trüben Produktes vom Sdp. 145° über, das als Vorlauf aufgefangen wurde. Anschliessend destillierte eine fast farblose, klare Flüssigkeit. Als bei einem Druck von 0.01 mm die Ölbadtemperatur auf 180° gesteigert wurde, machten sich Zersetzungserscheinungen unter HCl-Abspaltung bemerkbar. Es muss also bei einer Ölbadtemperatur unter 180° destilliert werden.

Das bei dieser ersten Hochvakuumdestillation gewonnene Produkt wurde drei Tage aufbewahrt, dann von einer Trübung abfiltriert und über 10 g Kupferwolle ein zweites Mal am Hochvakuum destilliert. Dabei erhielt man ein fast farbloses n-Octadecyl-isocyandichlorid, das beim Aufbewahren in der Kühltruhe erstarrt und noch nach mehreren Wochen unverändert erschien.

Die Ausbeute betrug	131.6 g = 78% d. Th.
Siedepunkt:	126-128°
Druck:	0.002 mm Hg
Ölbadtemperatur:	160°.

Analyse: $C_{19}H_{37}NCl_2$

4.189 mg Substanz 9.983 mg CO_2 4.125 mg H_2O

$C_{ber.}$ 65.12%; $H_{ber.}$ 10.644%; $N_{ber.}$ 3.998%.

$C_{gef.}$ 65.03%; $H_{gef.}$ 11.02 %; $N_{gef.}$ 4.37 %.

Molekulargewicht: 350.406

1e) n-Octadecyl-äthylurethan, $CH_3-(CH_2)_{17}-NH-CO-OC_2H_5$.
(n-Octadecyl-carbaminsäure-äthylester).

50 g n-Octadecyl-isocyanidchlorid wurden in einem Rundkolben mit 100 ccm Äthylalkohol versetzt und 6 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Schon bald begann die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Nach beendeter Reaktion wurden etwa 2/3 des Alkohols abdestilliert. In der Kälte kristallisierte das weisse n-Octadecyl-äthylurethan aus, das zur Reinigung aus Petroläther umkristallisiert wurde. Nachdem es abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätznatron getrocknet worden war, hatte das Produkt einen Schmelzpunkt von 59-60°C.

Die Ausbeute betrug

44.8 g = 92% d. Th.

Analyse: $C_{21}H_{43}NO_2$

2.385 mg Substanz, 6.429 mg CO_2 2.740 mg H_2O

4.140 mg Substanz 0.174 ccm N_2 (30°C; 717 mm Hg)

$C_{ber.}$ 73.84%; $H_{ber.}$ 12.69%; $N_{ber.}$ 4.102%; $O_{ber.}$ 9.37%.

$C_{gef.}$ 73.56%; $H_{gef.}$ 12.85%; $N_{gef.}$ 4.46 %; $O_{gef.}$ 9.54%.

Molekulargewicht: 341.56

2a) n-Hexadecyl-isothiocyanat, $CH_3-(CH_2)_{15}-N=C=S$.

Die Darstellung von n-Hexadecyl-isothiocyanat erfolgt im grossen und ganzen analog der von n-Octadecyl-isothiocyanat. Zur Bereitung des Dithiocarbamats werden bei einem 1/2 Mol-Ansatz 120.7 g = 0.5 Mol Hexadecylamin in 600 ccm Wasser und einem Emulgatorengemisch von 2 ccm „OC“, 2 ccm „W“ und 2 g „Warulat U“ mit 82.6 ccm 25proz. Ammoniak und 76.2 g = 1 Mol Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Es genügt hier also die zweifache theoretische Menge Schwefelkohlenstoff zur Erzielung maximaler Ausbeuten. Das Dithiocarbamat wird 60 Stunden gerührt. Man oxydiert auch hier wieder mit einer Lösung von 112.5 g Natriumchlorit in 300 ccm Wasser. Rückkühlung auf 20-25° ist meist 1-2 Mal nötig. Es wird in der Regel 6 Stunden nachgerührt. Die Methylenchloridlösung und die wässrige Schicht trennen sich oft erst nach längerer Zeit oder nach vorsichtigem Ansäuern mit 2n Chlorwasserstoffsäure bis pH 6. Die Aufarbeitung geschieht nach der allgemeinen Vorschrift.

Die Ausbeute beträgt ca.	90% d. Th.
Siedepunkt:	137-139°C;
Druck:	0,03 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	190°C.

<u>Analyse:</u> $C_{17}H_{33}NS$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 72.02\%$
		$C_{gef.} = 72.155\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 11.733\%$
		$H_{gef.} = 11.760\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$N_{ber.} = 4.941\%$
		$N_{gef.} = 4.833\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 283.508$
	<u>Dichte:</u>	$d_4^{20} = 0.8870$
	<u>Brechungsindex:</u>	$n_D^{20} = 1.4820$
	<u>Molrefraktion:</u> MR_D ber.	91.21
		MR_D gef. 91.12

2b) n-Hexadecyl-monothioharnstoff, $CH_3-(CH_2)_{15}-NH-CS-NH_2$.

Aus 5 g n-Hexadecyl-isothiocyanat stellt man auf die gleiche Weise wie beim n-Octadecyl-monothioharnstoff beschrieben 4,91 g Hexadecyl-monothioharnstoff vom Schmelzpunkt 110°C dar. Dies entspricht einer Ausbeute von 92,64% d. Th..

<u>Analyse:</u> $C_{17}H_{36}N_2S$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 67.934\%$
		$C_{gef.} = 67.840\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 12.074\%$
		$H_{gef.} = 11.930\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$N_{ber.} = 9.322\%$
		$N_{gef.} = 9.330\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 300.54$

2c) Tabelle zum n-Hexadecyl-isothiocyant.

Siehe Seite 47/48

2d) n-Hexadecyl-isocyandichlorid, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}=\text{CCl}_2$.

50 g n-Hexadecyl-isothiocyant wurden in 100 ccm Petroläther gelöst und während 2 Stunden unter Eiskühlung chloriert. Anschliessend wurde sofort der Petroläther und das entstandene Schwefeldichlorid auf einem Wasserbad von 80° abgezogen und das zurückbleibende gelbe Isocyandichlorid nach Abkühlen mit 80 ccm Petroläther in einen Scheidetrichter gespült und wie üblich weiterverarbeitet. Die erste Hochvakuumdestillation ergab ein schwach gelbes Produkt vom Sdp. $139^\circ/0.02$ mm Hg. Dieses Destillat hatte sich nach fünftägigem Stehen etwas getrübt, wurde deshalb durch eine Glasfilternutsche 3G4 filtriert und anschliessend über 10 g Kupferwolle ein zweites Mal am Hochvakuum destilliert. Dabei erhielt man, nachdem etwa 6 ccm Vorlauf getrennt aufgefangen worden waren, ein klares, farbloses n-Hexadecyl-isocyandichlorid, das beim Aufbewahren in der Kühltruhe erstarrt. Als es nach 4 Wochen aufgetaut wurde, war es noch klar. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur liess sich schwacher Geruch nach Chlorwasserstoff wahrnehmen.

Die Ausbeute betrug 47.8 g = 84% d. Th.

Siedepunkt:	122-123°C;
Druck:	0.005 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	150°C.

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NCl}_2$

3.790 mg Substanz 8.750 mg CO_2 3.550 mg H_2O

$\text{C}_{\text{ber.}}$ 63.34%; $\text{H}_{\text{ber.}}$ 10.32%; $\text{N}_{\text{ber.}}$ 4.346%; $\text{Cl}_{\text{ber.}}$ 22.0 %.

$\text{C}_{\text{gef.}}$ 63.00%; $\text{H}_{\text{gef.}}$ 10.48%; $\text{N}_{\text{gef.}}$ 4.360%; $\text{Cl}_{\text{gef.}}$ 21.82%.

Molekulargewicht: 322.356

2e) n-Hexadecyl-äthylurethan, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$.
(n-Hexydecyl-carbaminsäure-äthylester).

20 g n-Hexadecyl-isocyandichlorid wurden mit 50 ccm Äthylalkohol am Rückfluss gekocht. Nach 20 Min. war bereits deutliche HCl-Entwicklung wahrnehmbar. Nach 8 Stunden wurde mehr als die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die konzentrierte Lösung zur Kristallisation in die Kühltruhe gestellt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus wenig Petroläther abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätznatron getrocknet wurde. Das n-Hexadecyl-äthyl-urethan hatte einen Schmelzpunkt von $52-54^\circ\text{C}$. Die Ausbeute betrug 17.5 g = 90% d. Th.

Analyse: $C_{19}H_{39}NO_2$

3.289 mg Substanz 8.740 mg CO_2 3.770 mg H_2O
 4.430 mg Substanz 0,169 ccm N_2 (25°C; 725 mm Hg)

$C_{ber.}$ 72.79%; $H_{ber.}$ 12.54%; $N_{ber.}$ 4.468%;
 $C_{gef.}$ 72.52%; $H_{gef.}$ 12.83%; $N_{gef.}$ 4.160%.

Molekulargewicht: 313.51

3a) n-Tetradecyl-isothiocyanat, $CH_3-(CH_2)_{13}-N=C=S$.

106.7 g = 0.5 Mol n-Tetradecylamin werden nach der allgemeinen Vorschrift mit 600 ccm Wasser und 8 ccm Emulgator „OC“ im Mixer zu einem dickflüssigen Brei geschlagen und dann im Dreihalskolben mit 82.6 ccm 25proz. Ammoniak und 57.1 g = 0.75 Mol zu Dithiocarbamat umgesetzt. Die Rührdauer beträgt 48 Stunden. Oxydiert wird mit einer Lösung von 56.3 g $NaClO_2$ = 0.5 Mol in 150 ccm Wasser. Nach 4-stündigem Rühren trennen sich die Schichten. Eine Neutralisation mit 2n HCl ist nicht nötig.

Die Ausbeute beträgt ca. 90% d. Th.

Siedepunkt:	126-128°C;
Druck:	0.02 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	160°C.

Analyse: $C_{15}H_{29}NS$

Kohlenstoff:

$C_{ber.}$ = 70.522%

$C_{gef.}$ = 70.500%

Wasserstoff:

$H_{ber.}$ = 11.443%

$H_{gef.}$ = 11.650%

Stickstoff:

$N_{ber.}$ = 5.484%

$N_{gef.}$ = 5.600%

Molekulargewicht:

MG = 255.456

Dichte:

d_4^{20} = 0,8882

Brechungsindex:

n_D^{20} = 1.4812

Molrefraction:

MR_D ber. 82.04

MR_D gef. 81.88

3b) n-Tetradecyl-monothioharnstoff, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{NH-CS-NH}_2$.

Nach der allgemeinen Vorschrift gewinnt man aus 5 g n-Tetradecyl-isothiocyanat durch Umsetzung mit 80 ccm 25 proz. Ammoniak und zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol den n-Tetradecyl-monothioharnstoff vom Schmelzpunkt 107°C . Die Ausbeute beträgt 4.78 g, das sind 90% d. Th.

<u>Analyse:</u> $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}$	<u>Kohlenstoff:</u>	$\text{C}_{\text{ber.}} = 66.110\%$
		$\text{C}_{\text{gef.}} = 66.550\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$\text{H}_{\text{ber.}} = 11.838\%$
		$\text{H}_{\text{gef.}} = 11.860\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$\text{N}_{\text{ber.}} = 10.282\%$
		$\text{N}_{\text{gef.}} = 10.210\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$\text{MG} = 272.488$

3c) Tabelle zum n-Tetradecyl-isothiocyant.

Siehe Seite 49/50

3d) n-Tetradecyl-isocyandichlorid, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N=CCl}_2$.

100 g n-Tetradecyl-isothiocyant wurden in 150 ccm Petroläther wie üblich chloriert und gemäss der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Die petrolätherische Lösung im Scheidetrichter war trübe und enthielt noch etwas Wasser in Emulsion, welches durch längeres Schütteln mit CaCl_2 entfernt wurde. Nach 24-stündigem Trocknen über CaCl_2 wurde der Petroläther auf einem Dampfbad abgezogen und das gelbe Rohprodukt über 10 g Kupferwolle destilliert. Das Destillat ist etwas trübe und schwach gelb gefärbt. Deshalb liess man es drei Tage lang über festem Kaliumcarbonat stehen, filtrierte dann durch eine 3G4-Glasfilternutsche und destillierte erneut an der Quecksilberdampf-Pumpe über 10 g Kupferwolle. Es liessen sich 89 g eines farblosen, klaren n-Tetradecyl-isocyandichlorids gewinnen, entsprechend einer Ausbeute von 85% d. Th.

Die Verbindung wurde über Pottasche aufbewahrt und zeigte nach 4 Wochen noch keine Zersetzungserscheinungen.

Siedepunkt:	116-117°C;
Druck:	0.003 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	141°C.

Analyse: $C_{15}H_{29}NCl_2$

1.095 mg Substanz 2.462 mg CO_2 1.030 mg H_2O

$C_{ber.}$ 61.21%; $H_{ber.}$ 9.933%; $N_{ber.}$ 4.76%

$C_{gef.}$ 61.36%; $H_{gef.}$ 10.52%; $N_{gef.}$ 4.90%

Molekulargewicht: 294.304

3e) n-Tetradecyl-äthylurethan, $CH_3-(CH_2)_{13}-NH-CO-OC_2H_5$.
(n-Tetradecyl-carbaminsäure-äthylester).

20 g n-Tetradecyl-isocyandichlorid versetzte man mit 50 ccm Äthanol und kochte 9 Stunden lang am Rückfluss. Als durch den Rückflusskühler kein Chlorwasserstoff mehr entwich, wurde mehr als die Hälfte des Alkohols abdestilliert. In der Kälte, zuletzt in der Kühltruhe, kristallisierte das weisse n-Tetradecyl-äthylurethan aus, das nach Umkristallisieren aus Petroläther und 24stündigem Trocknen einen Schmelzpunkt von $47-48^{\circ}$ zeigte. Die Ausbeute betrug 18.4 g = 95% d. Th.

Analyse: $C_{17}H_{35}NO_2$

3.292 mg Substanz 0.151 ccm N_2 ($28^{\circ}C$; 718 mm Hg)

$C_{ber.}$ 71.52%; $H_{ber.}$ 12.36%; $N_{ber.}$ 4.907%; $O_{ber.}$ 11.21%.

$C_{gef.}$ 71.57%; $H_{gef.}$ 12.41%; $N_{gef.}$ 4.910%; $O_{gef.}$ 11.16%.

Molekulargewicht: 285.458

3f) n-Tetradecylamin-hydrochlorid, $CH_3-(CH_2)_{13}-NH_2 \cdot HCl$.

14.7 g n-Tetradecyl-isocyandichlorid (1/20 Mol) wurden in 25 ccm Petroläther (Sdp. $40-80^{\circ}$) gelöst, mit 11.12 g tert.-Butanol (1:3) versetzt und 72 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Nach mehreren Stunden setzte eine schwache Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nach beendeter Reaktion stellte man die petrolätherische Lösung in die Kühltruhe. Nach 3 Stunden war ein Teil des gebildeten n-Tetradecylamin-chlorhydrates auskristallisiert. Die weisse, feinkristalline Verbindung wurde abgesaugt, das Filtrat durch Abdestillieren des überschüssigen tert.-Butanols und eines Teils des Petroläthers auf etwa das halbe Volumen eingeengt. In der Kühltruhe liess sich eine zweite Fraktion gewinnen. Nachdem beide Fraktionen im Soxhlet 6 Stunden lang mit Äther extrahiert und im Vakuumexsiccator 24 Stunden lang getrocknet worden waren, hatte das Produkt einen Schmelzpunkt von $164-166^{\circ}$. Die Ausbeute betrug 12 g = 96% d. Th.

Analyse: $C_{14}H_{32}NCl$

4.477 mg Substanz 0.233 ccm N_2 (28°C; 719 mm Hg)

$C_{\text{ber.}}$ 67.29%; $H_{\text{ber.}}$ 12.91%; $N_{\text{ber.}}$ 5.606%; $Cl_{\text{ber.}}$ 14.19%.

$C_{\text{gef.}}$ 67.22%; $H_{\text{gef.}}$ 13.04%; $N_{\text{gef.}}$ 5.580%; $Cl_{\text{gef.}}$ 14.13%.

Molekulargewicht: 249.861

4a) n-Dodecyl-isothiocyanat, $CH_3-(CH_2)_{11}-N=C=S$.

Dieses Senföl kann sowohl nach der allgemeiner Vorschrift als auch nach folgender vereinfachter Vorschrift dargestellt werden, die für einen 1 Mol-Ansatz gilt: In einem Dreihalskolben von 2 Liter Inhalt werden 1.2 l Wasser vorgelegt und darin 16 ccm Emulgator „OC“ verrührt. Zu der trüben Lösung gibt man 185.36 g feinzerteiltes Dodecylamin und rührt so lange, bis eine möglichst einheitliche Emulsion erzielt ist. Dann versetzt man mit 166 ccm = 2.21 Mol 25proz. Ammoniak und lässt innerhalb 45 Minuten 114.3 g = 1.5 Mol Schwefelkohlenstoff zutropfen. Dies geschieht unter kräftigem Rühren und unter Kühlung des Kolbens mit kaltem Wasser. Nach Beendigung des Eintropfens wird noch weitere 24-48 Stunden gerührt, wobei die Rührdauer zum Grossteil von der Intensität des Rührens abhängig ist. Im Kolben bildet sich alsbald ein zäher Brei, der zuerst weiss ist und im Laufe der Zeit gelb wird. Nach 6 bis 10 Stunden wird der Reaktionsbrei plötzlich dünnflüssig.

Zur Oxydation spült man das Dithiocarbamat mit wenig Wasser und 750 ccm Methylenchlorid in eine weithalsige Flasche von 5 l Inhalt. In diese, mittels eines elektrischen Rührers mässig gerührte Suspension tropft man im Verlauf von ca. 45 Minuten eine Lösung von 112.5 g Natriumchlorit in 300 ccm Wasser ein. Die Reaktionswärme erfordert in der Regel zweimaliges Rückkühlen von 25° auf 20° durch zeitweiliges Einstellen der Apparatur in Eiswasser. Es wird 4 Stunden nachgeführt. Dabei scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel ab. Wenn nach beendeter Oxydation die Emulsion nicht bricht, wird vorsichtig mit 2n HCl neutralisiert, worauf eine deutliche Trennung der Schichten stattfindet. Die Aufarbeitung des rohen Isothiocyanates erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Die Lösungsmittel werden jeweils über 20 g Kupferwolle abdestilliert. Zum Umlösen verwendet man 500 ccm Petroläther. Die Destillation wird im Hochvakuum über 10 g frischer Kupferwolle vorgenommen und ergibt meist schon bei der ersten Destillation ein reines, farbloses Produkt. Die Ausbeuten liegen bei 92 % d. Th.

Wird das Dithiocarbamat nach der allgemeinen Vorschrift, also unter Verwendung eines Mixers, bereitet, so werden ebenfalls Ausbeuten von 92-93% erzielt. Da dies keine entscheidende Ausbeutesteigerung bedeutet, empfiehlt es sich, beim n-Dodecyl-isothiocyanat das Ammonium-dithiocarbamat nach der

einfacheren, hier beschriebenen Methode herzustellen. Sie hat ausserdem den Vorteil, dass man mit einer kleineren Menge Wasser auskommt, was wiederum erlaubt in grösseren Ansätzen zu arbeiten.

Siedepunkt:	114-115°C;
Druck:	0.008 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	140°C.

<u>Analyse:</u> $C_{13}H_{25}NS$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 68.654\%$ $C_{gef.} = 68.640\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 11.082\%$ $H_{gef.} = 10.990\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$N_{ber.} = 6.163\%$ $N_{gef.} = 6.145\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 227.404$
	<u>Dichte:</u>	$d_4^{20} = 0.8963$
	<u>Brechungsindex:</u>	$n_D^{20} = 1.4846$
	<u>Molrefraktion:</u>	ber. 72.65 gef. 72.66

4b) n-Dodecyl-monothioharnstoff, $CH_3-(CH_2)_{11}-NH-CS-NH_2$.

Der nach der allgemeinen Vorschrift dargestellte n-Dodecyl-monothioharnstoff wurde zur Reinigung zweimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum über Ätznatron getrocknet. Aus 5 g n-Dodecyl-isothiocyanat entstanden 5.01 g Monothioharnstoff. Dies entspricht einer Ausbeute von 94% d. Th.

Der Schmelzpunkt beträgt 105°C.

<u>Analyse:</u> $C_{13}H_{28}N_2S$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 63.930\%$ $C_{gef.} = 63.780\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 11.547\%$ $H_{gef.} = 11.480\%$

<u>Stickstoff:</u>	N _{ber.} = 11.462%
	N _{gef.} = 11.156%
<u>Molekulargewicht:</u>	MG = 244.436

4c) Tabelle zum n-Dodecyl-isothiocyanat.

Siehe Seite 51/52

4d) n-Dodecyl-isocyandichlorid, CH₃-(CH₂)₁₁-N=CCl₂.

100 g n-Dodecyl-isothiocyanat wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und unter starker Kühlung nach der allgemeinen Vorschrift chloriert sowie anschließend weiterverarbeitet. Das Trocknen der petrolätherischen Lösung geschah zunächst über geglähtem, feingepulvertem MgSO₄. Da nach 12 Stunden die Lösung immer noch ein wenig trübe war, wurde CaCl₂ zugegeben und nach mehrmaligem kräftigem Durchschütteln 6 Stunden stehen gelassen. Nun war die Lösung klar. Sie wurde filtriert, aus einem Claisen-Kolben zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck auf einem Ölbad bis 110° abgezogen und dann das im Kolben verbliebene Isocyandichlorid am Hochvakuum destilliert. Nachdem etwa 5 ccm eines trüben, gelben Produktes als Vorlauf aufgefangen worden waren, ging ein klares, schwach gelbes Destillat über, das nach dreitägigem Stehen eine leichte Trübung aufwies. Es wurde deshalb wie üblich filtriert und einer erneuten Hochvakuumdestillation, diesmal über 10 g Kupferwolle unterzogen. Hierauf blieb das n-Dodecyl-isocyandichlorid beim Aufbewahren in der Kühltruhe unverändert klar und farblos. Die Ausbeute betrug 104.5 g = 89% d. Th.

Siedepunkt:	105-106°C;
Druck:	0.005 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	138°C.

Analyse: C₁₃H₂₅NCl₂

C _{ber.} 58.65%;	H _{ber.} 9.47%;	N _{ber.} 5.26%;	Cl _{ber.} 26.64%.
C _{gef.} 58.52%;	H _{gef.} 9.34%;	N _{gef.} 5.62%;	Cl _{gef.} 25.92%.

Molekulargewicht: 266.25

4e) n-Dodecyl-äthylurethan, CH₃-(CH₂)₁₁-NH-CO-OC₂H₅.
(n-Dodecyl-carbaminsäure-äthylester).

26.6 g n-Dodecyl-isocyandichlorid (1/10 Mol) wurden mit der vierfachen Menge Äthylalkohol 24 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Es entwich alsbald Chlorwasserstoff durch den Rückflusskühler. Nach beendeter Reaktion liess man

abkühlen und stellte den Kolben 6 Stunden lang in die Kühltruhe. Es schieden sich schwach gelb gefärbte Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. In der Kühltruhe kristallisierte eine zweite Fraktion aus, die zusammen mit der ersten aus Petroläther umkristallisiert wurde. Auf diese Weise liess sich ein reinweisses n-Dodecyl-äthylurethan gewinnen, das nach 48stündigem Trocknen über Ätznatron im Vakuumexsiccator einen konstanten Schmelzpunkt von 37-38° aufwies. Die Ausbeute betrug 23.8 g = 91% d. Th.

Analyse: $C_{15}H_{31}NO_2$

4.271 mg Substanz 10.968 mg CO_2 4.720 mg H_2O

$C_{ber.}$ 69.99%; $H_{ber.}$ 12.14%; $N_{ber.}$ 5.44%; $O_{ber.}$ 12.43%

$C_{gef.}$ 70.08%; $H_{gef.}$ 12.36%; $N_{gef.}$ 5.58%; $O_{gef.}$ 12.25%

Molekulargewicht: 257.406

5a) n-Decyl-isothiocyanat, $CH_3-(CH_2)_9-N=C=S$.

Die Darstellung von n-Decyl-isothiocyanat kann mit gleich gutem Erfolg nach der für das n-Dodecyl-isothiocyanat ausgearbeiteten Methode oder nach der allgemeinen Vorschrift erfolgen. In beiden Fällen erhält man die besten Ausbeuten, nämlich 92-93%, bei Verwendung des Emulgatoremischs „OC“, „W“ und „Warulat U“. Wird nur der Emulgator „OC“ eingesetzt, beträgt die Ausbeute 84% und mit dem Emulgator „W“ werden nur 79% erreicht. Da das n-Decylamin flüssig ist, gelingt es verhältnismässig leicht, eine dauerhafte Emulsion herzustellen. Bei einem 1/2 Mol-Ansatz werden 78.65 g = 0.5 Mol n-Decylamin in 600 ccm Wasser mit 2 ccm Emulgator „OC“, 2 ccm Emulgator „W“ und 2 Gramm Emulgator „Warulat U“ emulgiert, 82.6 ccm 25proz. Ammoniak zugeben und mit 57.1 g Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Die Rührdauer für das Dithiocarbamat beträgt im allgemeinen 48 Stunden. Zur Oxydation verwendet man eine konzentrierte wässrige Lösung von 56.3 g = 0.5 Mol Natriumchlorit. Es wird, wie üblich, 4 Stunden nachgerührt. Um eine gute Trennung der Methylenchlorid-Lösung von der wässrigen Schicht zu erzielen, ist bis höchstens zum Neutralpunkt mit 2n Chlorwasserstoffsäure zu versetzen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein klares, farbloses und analysenreines Produkt. Die Ausbeute beträgt ca. 90% d. Th.

Siedepunkt: 108-111°C;

Druck: 5 mm Hg;

Ölbadtemperatur: 130-132°C.

<u>Analyse:</u> $C_{11}H_{21}NS$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 66.280\%$ $C_{gef.} = 65.970\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 10.628\%$ $H_{gef.} = 10.660\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$N_{ber.} = 7.027\%$ $N_{gef.} = 6.863\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 199.352$
	<u>Dichte:</u>	$d_4^{20} = 0.9065$
	<u>Brechungsindex:</u>	$n_D^{20} = 1.4873$
	<u>Molrefraktion:</u>	$MR_D \text{ ber. } 63.44$ $MR_D \text{ gef. } 63.28$

5b) n-Decyl-monothioharnstoff, $CH_3-(CH_2)_9-NH-CS-NH_2$.

Aus 5 g n-Decyl-isothiocyanat gewinnt man 4,78 g reinen n-Decyl-monothioharnstoff. Das entspricht einer Ausbeute von 88% d. Th.. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol ist der n-Decyl-monothioharnstoff analysenrein und zeigt einen Schmelzpunkt von 95-96°C.

<u>Analyse:</u> $C_{11}H_{24}N_2S$	<u>Kohlenstoff:</u>	$C_{ber.} = 61.05\%$ $C_{gef.} = 61.38\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$H_{ber.} = 11.18\%$ $H_{gef.} = 11.04\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$N_{ber.} = 12.947\%$ $N_{gef.} = 12.652\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 216.384$

5c) Tabelle zum n-Decyl-isothiocyanat.

Siehe Seite 53/54

5d) n-Decyl-isocyandichlorid, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{N}=\text{CCl}_2$.

50 g n-Decyl-isothiocyanat wurden in 200 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz während zwei Stunden chloriert. Darauf destillierte man auf einem Wasserbad von 60° das Lösungsmittel und Schwefeldichlorid am Wasserstrahlvakuum ab und spülte nach Abkühlen das Chlorierungsprodukt mit 100 ccm Petroläther in einen Scheidetrichter, schüttelte mit 50 ccm konz. Sodalösung durch und trocknete die petrolätherische Lösung nach Abtrennen von der wässrigen Schicht in einer Glasstöpselflasche über geglühtem MgSO_4 und etwas wasserfreier Soda. Nach 24 Stunden wurde filtriert und der Petroläther bei Normaldruck abdestilliert. Anschliessend erfolgte die Destillation des rohen n-Decyl-isocyandichlorids am Hochvakuum über 10 g Kuperwolle. Da das so gewonnene Produkt sich nach mehreren Tagen getrübt hatte und schwach nach HCl roch, wurde es durch eine Glasfilternutsche 3G4 filtriert und nochmals unter Zusatz von ca. 5 g Kuperwolle am Hochvakuum destilliert.

Die Ausbeute betrug 46,85 g = 80% d. Th.

Siedepunkt:	78-79°C;
Druck:	0.002 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	104°C.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NCl}_2$

6.429 mg Substanz 13.22 mg CO_2 5.24 mg H_2O
3.528 mg Substanz 0.195 ccm N_2 (26°C ; 726 mm Hg)

$\text{C}_{\text{ber.}}$ 55.46%; $\text{H}_{\text{ber.}}$ 8.89%; $\text{N}_{\text{ber.}}$ 5.88%.
 $\text{C}_{\text{gef.}}$ 56.09%; $\text{H}_{\text{gef.}}$ 9.12%; $\text{N}_{\text{gef.}}$ 6.02%.

Molekulargewicht: 238.2

6a) 9-Octadecenyl-isothiocyanat-1, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein ungesättigtes Isothiocyanat. Es wird nach der allgemeinen Vorschrift dargestellt. Im Gegensatz zu den gesättigten Isothiocyanaten mit über 10 C-Atomen in gerader Kette, bei denen die Ausbeuten ohne Anwendung eines Emulgators nahezu auf 0 absinken, lassen sich beim 9-Octadecenyl-isothiocyanat-(1) auch ohne einen Emulgator Ausbeuten zwischen 60 und 70% erzielen. Dies beruht wohl darauf, dass das 9-Octadecenylamin-(1) selbst gewisse Emulgatoreigenschaften besitzt. Die Versuche mit diesem Amin haben gezeigt, dass bei Verwendung des Emulgators „OC“ nur eine Höchstausbau von 78% erreicht werden konnte. Mit dem Emulgator „W“ wurden bessere Ausbeuten erzielt, die zwischen 85 und 90% lagen. Die Verwendung von Mischemulgatoren brachte demgegenüber keine weitere Verbesserung der Ausbeuten. Bei einem $1/2$ Mol-Ansatz werden im Mixer

133,8 g = 0,5 Mol 9-Octadecenylamin-(1) in 600 ccm Wasser mit 6 ccm Emulgator „W“ emulgiert und dieser Amin-Brei im Dreihalskolben mit 82,6 ccm 25proz. Ammoniak und 57,1 g = 0,75 Mol Schwefelkohlenstoff unter Wasserkühlung zu Dithiocarbamat umgesetzt. Die Rührdauer beträgt in der Regel 48 Stunden. Zur Oxydation spült man den Kolbeninhalt in eine 5 l Weithalsflasche, erhöht das Wasservolumen auf ca. 1 l und gibt 500 ccm Methylenchlorid zu. Dann tropft man innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 56,3 g = 0,5 Mol Natriumchlorit in 150 ccm Wasser zu und verhindert dabei durch entsprechende Kühlung, dass die rasch ansteigende Temperatur des Reaktionsgemisches 25° übersteigt.

Die Ausbeute an 9-Octadecenyl-isothiocyanat-(1) beträgt 85-90% d. Th. . Die Abhängigkeit der Siedepunkte vom Druck und der zur Destillation verwendeten Apparatur zeigt folgendes, an der gleichen Substanz gemessenes Siedepunkts-Paar:

Siedepunkt:	128-129°C;
	bzw. 132-135°C;
Druck:	0,002 mm Hg;
	bzw. 0,003 mm Hg;
Ölbadtemperatur:	170° bzw. 167°C.

<u>Analyse:</u> C ₁₉ H ₃₅ NS	<u>Kohlenstoff:</u>	C _{ber.} = 73,720%
		C _{gef.} = 73,650%

<u>Wasserstoff:</u>	H _{ber.} = 11,398%
	H _{gef.} = 11,200%

<u>Stickstoff:</u>	N _{ber.} = 4,526%
	N _{gef.} = 4,516%

<u>Molekulargewicht:</u>	MG = 309,544
--------------------------	--------------

<u>Dichte:</u>	d ₄ ²⁰ = 0,8935
----------------	---------------------------------------

<u>Brechungsindex:</u>	n _D ²⁰ = 1,4895
------------------------	---------------------------------------

<u>Molrefraktion:</u>	MR _D ber. 100,01
	MR _D gef. 100,07

6b) 9-Octadecenyl-monothioharnstoff, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH-CS-NH}_2$.

5 g 9-Octadecenyl-isothiocyanat-(1) ergeben bei Umsetzung mit überschüssigem Ammoniak nach der allgemeinen Vorschrift 4.82 g Monothioharnstoff. Das ist eine Ausbeute von 90.1% d. Th.. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol hat der 9-Octadecenyl-monothioharnstoff einen Schmelzpunkt von 108°C.

<u>Analyse:</u> $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}$	<u>Kohlenstoff:</u>	$\text{C}_{\text{ber.}} = 69.873\%$
		$\text{C}_{\text{gef.}} = 69.840\%$
	<u>Wasserstoff:</u>	$\text{H}_{\text{ber.}} = 11.729\%$
		$\text{H}_{\text{gef.}} = 11.700\%$
	<u>Stickstoff:</u>	$\text{N}_{\text{ber.}} = 8.580\%$
		$\text{N}_{\text{gef.}} = 8.880\%$
	<u>Molekulargewicht:</u>	$\text{MG} = 326.576$

6c) Tabelle zum 9-Octadecenyl-isothiocyanat-1.

Siehe Seite 55/56

6d) 9-Octadecenyl-isocyandichlorid, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{N}=\text{CCl}_2$.

100 g 9-Octadecenyl-isothiocyanat löste man in 150 ccm Petroläther und leitete in die Lösung 3 Stunden lang Chlor ein. Chlorierung und Weiterverarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift. Als jedoch das rohe 9-Octadecenyl-isocyandichlorid am Hochvakuum destilliert werden sollte, zeigte es sich, dass schon kurz nach Erreichung des Siedepunktes, welcher bei 122°/0.005 mm lag, eine erst langsame, dann heftigere Zersetzung der Verbindung unter HCl-Entwicklung eintrat. Die Ölbadtemperatur betrug zu dieser Zeit 160-165°. In einem weiteren Versuch wurde versucht, das Produkt bei niedrigerer Ölbadtemperatur zu destillieren, was jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis führte. Es liess sich aber aus dem Rohprodukt, wie es vor der Hochvakuumdestillation vorlag, mit Methanol eine Umsetzung zum Methyleurethan erreichen.

6e) 9-Octadecenyl-methylurethan, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$.
(9-Octadecenyl-carbaminsäure-methylester).

20 ccm des rohen Isocyanidchlorids wurden 6 Stunden lang mit überschüssigem Methanol am Rückfluss gekocht und anschliessend zur Kristallisation in die Kühltruhe gestellt. Es schied sich ein schwach gelbes, feinkristallines Produkt ab, das aus wenig Petroläther umkristallisiert wurde. Nach 24stündigem Trocknen hatte die jetzt weisse Verbindung einen Schmelzpunkt von 48-49°C.
Die Ausbeute betrug 15.7 g = 84% d. Th..

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_2$

4.105 mg Substanz 0.162 ccm N_2 (26°C; 724 mm Hg)

$\text{C}_{\text{ber.}}$ 73.79%; $\text{H}_{\text{ber.}}$ 12.08%; $\text{N}_{\text{ber.}}$ 4.304%; $\text{O}_{\text{ber.}}$ 9.83%.

$\text{C}_{\text{gef.}}$ 73.55%; $\text{H}_{\text{gef.}}$ 12.73%; $\text{N}_{\text{gef.}}$ 4.290%; $\text{O}_{\text{gef.}}$ 9.32%.

Molekulargewicht 325.52

ANHANG

I. Darstellung von 3, 3'-Diisothiocyano-dipropyläther, $$\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$$

In Anlehnung an die Darstellung der langkettigen Isothiocyanate wurde der Versuch unternommen, ein symmetrisches, durch eine Äther-Sauerstoffbrücke verbundenes Di-isothiocyanoat herzustellen. Es gelang, aus dem 3, 3'-Diamino-dipropyläther mit 64proz. Ausbeute den 3, 3'-Diisothiocyano-dipropyläther zu gewinnen.

Bei einem 1/10 Mol-Ansatz werden in einem mit Tropftrichter, Rückflusskühler und elektrischem Rührwerk versehenen 500 ccm-Dreihalskolben 13.22 g = 0.1 Mol 3, 3'-Diamino-dipropyläther in 200 ccm Wasser verrührt und 33.2 ccm = 0.22 Mol 25proz. Ammoniak zugegeben. Da die Lösung nicht ganz einheitlich ist, setzt man 2 ccm Emulgator „OC“ zu, worauf Homogenisierung eintritt. Nun lässt man innerhalb von 10 Min. aus dem Tropftrichter 22.8 g CS₂ = 0.3 Mol zutropfen. Es bildet sich ein zunächst weisses, später gelbes festes Produkt, das sich aber im Lauf von 24 Stunden auflöst, so dass schliesslich eine gelbe, fast klare Lösung des Ammoniumdithiocarbamats vorliegt. Diese Lösung bringt man in eine Weithalsflasche, gibt 150 ccm Methylenchlorid zu und oxydiert nach der allgemeinen Vorschrift mit einer Lösung von 22.5 g = 0.2 Mol Natriumchlorit in 60 ccm Wasser. Nach 4stündigem Nachrühren trennt sich die Methylenchloridlösung leicht von der wässrigen Schicht. Es setzt sich auch eine beträchtliche Menge Schwefel ab. Die Schichten werden voneinander getrennt, die Methylenchlorid-Lösung über geglühtem, gepulvertem MgSO₄ getrocknet und wie bei den langkettigen Isothiocyanaten aufgearbeitet. Allerdings verwendet man hier zum Umlösen nicht Petroläther, sondern 100 ccm Aceton. Die abschliessende Hochvakuum-Destillation erfolgt über 5 g Kupferwolle. Der reine 3, 3'-Diisothiocyano-dipropyläther ist eine klare, farblose Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 64% d. Th.

Siedepunkt	140°C;
Druck	0.03 mm Hg;
Ölbadtemperatur	178°C.

Analyse: C₈H₁₂N₂S₂O

Kohlenstoff:

C_{ber.} = 44.42%

C_{gef.} = 44.75%

Wasserstoff:

H_{ber.} = 5.59%

H_{gef.} = 5.74%

<u>Stickstoff:</u>	$N_{\text{ber.}} = 12.95\%$ $N_{\text{gef.}} = 12.84\%$
<u>Molekulargewicht:</u>	$MG = 216.324$
<u>Dichte:</u>	$d_4^{20} = 1.1460$
<u>Brechungsindex:</u>	$n_D^{20} = 1.5600$
<u>Molrefraktion:</u>	$\text{ber. } 61.37$ $\text{gef. } 61.04$

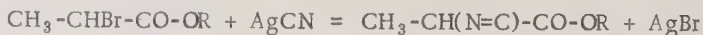
II. Versuche zur Entschwefelung von Isothiocyanaten

Da es sich bei der Darstellung der höheren n-Alkyl-isothiocyanate herausgestellt hatte, dass diese Verbindungen selbst bei einer Temperatur von 200°C gegenüber metallischem Kupfer stabil blieben, zielte eine Reihe von Versuchen darauf hin, eine Abspaltung von Schwefel unter UV-Bestrahlung zu erzielen. So wurde

- n-Dodecyl-isothiocyanat in petrolätherischer Lösung unter ständigem Rühren und Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe 120 Stunden lang mit Raney-Nickel auf einer Heizhaube am Rückfluss erhitzt. Die Temperatur wurde während der letzten 12 Stunden auf ca. 130° gesteigert;
- n-Dodecyl-isothiocyanat in petrolätherischer Lösung unter UV-Bestrahlung 120 Stunden lang über Eisenwolle mittels einer elektrischen Heizhaube bei ca. 130° am Rückfluss erhitzt;
- n-Octadecyl-isothiocyanat mit Dimethylphosphit unter UV-Bestrahlung 72 Stunden lang in der Kälte und anschliessend 72 Stunden lang bei 130° geführt. In keinem Fall trat eine Entschwefelung ein,

III. Versuch einer Umsetzung von α -Brompropionester mit Silbercyanid nach Gautier ³³⁾

Es wurde versucht, eine Reaktion gemäss

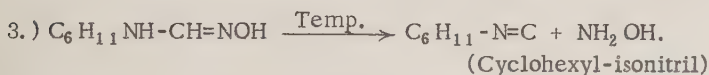
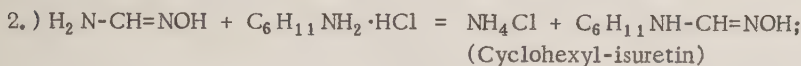


zu verwirklichen. Dazu wurden 1/10 Mol α -Brompropionester mit 1/10 Mol festem, trockenem AgCN zuerst in der Kälte, dann auf dem Dampfbad zusammengeführt. Dieser Versuch wurde sowohl mit frisch gefälltem AgCN in wässrigem

Medium als auch mit einer Aufschlämmung von AgCN in Petroläther wiederholt. In keinem Fall trat eine Reaktion ein.

IV. Versuch einer thermischen Abspaltung von Hydroxylamin aus Cyclohexyl-isuretin

Dem Versuch lagen theoretische Erwägungen zugrunde, die in den folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt seien:



Zunächst wurde nach NEF ³⁴⁾ Isuretin dargestellt. Dazu löste man 60 g KCN in 110 ccm Wasser und versetzte unter Kühlung mit einer Lösung von 63 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (2 Mol) in 100 ccm Wasser. Die Mischung wurde einige Tage in die Kühltruhe gestellt, wobei sich schwach gelbe Kristalle abschieden, die abgesaugt und aufbewahrt wurden. Das Filtrat wurde in einen grossen Rundkolben gefüllt und am Wasserstrahlvakuum auf einem Wasserbad von 28-30° vorsichtig eingengt. Nach mehreren Tagen war das ganze Wasser entfernt. Der trockene Rückstand wurde zusammen mit den in der Kühltruhe gewonnenen Kristallen mit absolutem Alkohol ausgekocht, vom Ungelösten abfiltriert und zur Kristallisation in die Kühltruhe gestellt. Das Isuretin schied sich in farblosen Nadeln ab. Nach Einengen der Lösung liessen sich noch zwei weitere Fraktionen gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 31 g. Das Isuretin wurde in 150 ccm Äthanol gelöst und 70 g Cyclohexylamin-chlorhydrat eingeführt. Anschliessend erwärmte man die Lösung 10 Stunden lang auf dem Dampfbad. Dabei war schwacher Geruch nach Isonitril wahrzunehmen. Der Alkohol wurde nun abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Wasser extrahiert, wobei sich Ammoniumchlorid auflöste. Der Rückstand wurde abfiltriert und aus Äther umkristallisiert. Die Ausbeute war sehr gering, nämlich nur 3.5 g.

Die Kristalle wurden getrocknet und in einen Rundkolben gebracht. Auf einem Paraffinbad erhitze man sie dann langsam, bis sie bei 135° schmolzen. Obwohl anschliessend noch 6 Stunden auf eine Temperatur von 150-160° erhitzt wurde, konnte keine thermische Abspaltung von Hydroxylamin verzeichnet werden.

1c) Tabelle zum n-Octadecyl-isothiocyanat

Ver- such Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei p _H	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/8	33.7	14.3	21	250	2 ccm OC	24	a) 250 b) 150	14.1	4	Emulsion bricht auch beim Ansäuern nicht. Es bleibt ein festes, weisses Produkt in Suspension (Thioharnstoff.).					
2	1/16	16.9	7.2	10.5	250	2 ccm OC	18	a) 300 b) -	7.1	8						
3	1/8	33.7	19.0	21	300	2 ccm OC	48	a) 300 b) -	21.1	24						
4	1/8	33.7	19.0	21	360	2 ccm OC	24	a) 300 b) 150 Petroläther	14.1	4	5	überwiegend Thioharnstoff				(6%)
5	1/8	33.7	19.0	21	250	2 ccm OC 2g War. U	48	a) 300 b) 150	14.1	5	6	0.001	190°	160°	23.1	59.3
6	1/10	26.9	16.0	16.6	250	2 ccm W	24	a) 200 b) 150	11.3	4	8	0.001	198°	163°	10.9	35
7	1/8	33.7	19.0	21	300	1 ccm OC 1 ccm W 1g War. U	60	a) 300 b) 200	14.1	4	6	0.03	188°	166°	21.4	55
8	1/8	33.7	19.0	10.5	300	1 ccm W 1g War. U	24	a) 300 b) 150	14.1	6	6	0.02	194°	163°	23.4	60
9	1/4	67.4	28.6	42	300	3g War. U	24	a) 350 b) 200	56.3	4	5	0.005	190°	164°	32.7	42
10	1/10	26.9	11.4	8.3	250	2 ccm OC 2 ccm W	24	a) 600 b) 300	11.25 fest	4	6	0.004	193°	161°	21.8	70

1c) Tabelle zum n-Octadecyl-isothiocyanat (Fortsetzung)

Versuch Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei p _H	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
11	1/8	33.7	19	10.5	300	1 ccm OC 1g War. U	12	a) 350 b) 200	14.1	4	6	0.005	191	159	17.5	45
12	1/8	33.7	19	10.5	300	2 ccm W 2g War. U	60	a) 300 b) 200	Hypo- chlor	6	7	0.002	194	161	13.8	35.5
13	1/4	67.4	28.6	42	250	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 400 b) 200	112.5	4	6	0.005	188	159	45.2	58
14	1/10	26.9	11.4	8.3	200	1 ccm OC 1 ccm W 1g War. U	48	a) 500 b) 250	11.3	6	5	0.004	185	159	22.4	72
15	1/10	26.9	15.2	16.6	400	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	24	a) 800 b) 400	11.3	6	9	0.001	190	156	25.7	82.5
16	1/4	67.4	38	42	500	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 700 b) 350	56.3 fest	5	8	0.002	185	155	70.9	91
17	1/2	134.8	152	166	650	2 ccm OC 4 ccm W 4g War. U	48	a) 1100 b) 600	112.5	6	8	0.01	184	156	148	95
18	1/1	269.5	394	249	1200	4 ccm OC 4 ccm W 4g War. U	48	a) 1800 b) 600	225	6	9	0.005	180	145	290	93
19	1/2	134.8	114	83	600	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	36	a) 1000 b) 500	112.5	6	8	0.001	175	142	140	90
20	1/2	134.8	152	83	600	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 1200 b) 600	112.5	6	9	0.001	176	140	146	93.5

2c) Tabelle zum n-Hexadecyl-isothiocyanat

Versuch Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei p _H	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/10	24.15	11.5	16.6	200	2 ccm OC	20	a) 400 b) 200	11.3	6	6	0.01	186	145	18.4	65
2	1/10	24.15	11.5	16.6	250	2 ccm W	48	a) 300 b) 150	11.3	5	8	0.02	190	147	19.3	68
3	1/2	120.7	76	83	700	8 g War. U	60	a) 800 b) 400	56.3	6	7	0.003	176	137	80.8	57
4	1/10	24.15	18.8	16.6	300	2 ccm OC 2g War. U	24	a) 350 b) 200	11.3	6	5	0.02	180	143	15.3	54
5	1/10	24.15	15.2	16.6	300	1 ccm W 1g War. U	48	a) 400 b) 200	11.3	4	5	0.01	179	139	18.4	65
6	1/10	24.15	11.5	16.6	500	2 ccm OC 2 ccm W	24	a) 600 b) 300	11.3 fest	8	6	0.01	174	137	22.7	80
7	1/4	60.4	38	41.5	750	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 1200 b) 600	56.3 fest	6	8	0.005	170	136	64.5	91
8	1/2	120.7	152	83	900	3 ml OC 3 ml W 2g War. U	48	a) 1200 b) 600	112.5	6	7	0.03	169	139	125.5	88.5
9	1/1	241.5	152	166	1200	4 ccm OC 4 ccm W 4g War. U	48	a) 2000 b) 1000	112.5	6	8	0.05	172	141	258	91
10	1/2	120.7	76	83	700	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 1200 b) 600	112.5	7	8	0.03	171	139	132.6	93.5

3c) Tabelle zum n-Tetradecyl-isothiocyanat

Versuch Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei pH	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/10	21.34	11.4	16.6	150	2 ccm W	24	a) 250 b) 150	11.3	4	8	0.04	158	131	17.9	70
2	1/10	21.34	11.4	16.6	150	2 ccm OC	24	a) 300 b) 150	11.3	4	7	0.05	160	133	21.5	84
3	1/10	21.34	11.4	16.6	200	2 ccm OC 2g War. U	24	a) 250 b) 150	11.3	4	6	0.06	162	135	19.6	76.5
4	1/10	21.34	15.2	16.6	180	2 ccm OC 2 ccm W 1g War. U	48	a) 300 b) 150	11.3	4	7	0.01	156	126	20.7	81
5	1/5	42.68	22.8	33.2	350	5 ccm OC 2 ccm W	24	a) 500 b) 250	22.5	4	8	0.05	158	129	42.9	84
6	1/10	21.34	11.4	16.6	400	3 ccm OC	24	a) 500 b) 250	16.9	4	8	0.05	160	131	23	90
7	1/10	21.34	11.4	16.6	350	2 ccm OC 1 ccm W 1g War. U	48	a) 400 b) 250	11.3	6	7	0.03	160	128	21	83
8	1/2	106.7	57.1	82.6	600	8 ccm OC	24	a) 1200 b) 600	56.3	4	9	0.025	158	127	111.5	87
9	1/2	106.7	57.1	82.6	600	8 ccm OC	48	a) 1000 b) 500	56.3	4	8	0.03	161	129	113	88

4c) Tabelle zum n-Dodecyl-isothiocyanat

Versuch Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei p _H	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/4	46.3	23.8	41.5	250	4 ccm OC	48	a) 300 b) 200	28.1	4	6	0.4	161	127	40.9	72
2	1/4	46.3	23.8	41.5	300	4 ccm OC	48	a) 400 b) 200	28.1	4	7	0.3	170	128	44.3	78
3	1/4	46.3	23.8	41.5	250	4 ccm OC	48	a) 500 b) 200 (0.5 g CuCl ₂ zugesetzt)	28.1	4	7	0.09	150	123	46.0	81
4	1/2	92.7	47.6	83	500	6 ccm OC	48	a) 1000 b) 500	56.3	5	6	0.08	153	123	101.2	89
5	1/2	92.7	47.6	83	500	8 ccm OC	45	a) 1100 b) 500	56.3	4	6	0.2	155	125	98.9	87
6	1/1	185.4	114.4	166	1200	16 ccm OC	36	a) 1500 b) 750	112.5	4	6	0.3	150	126	209.2	92
7	1/4	46.3	28.6	41.5	300	4 ccm OC	36	a) 400 b) 250	28.1	4	7	0.3	155	126	54.6	96
8	1/2	92.7	57.2	83	600	8 ccm OC	24	a) 800 b) 400	56.3	4	7	0.01	145	117	105.8	93
9	1/4	46.3	28.6	41.5	300	4 ccm OC	24	a) 400 b) 200	28.1	4	6	0.01	141	116	54.0	95
10	1/2	92.7	57.2	83	900	8 ccm OC	24	a) 1000 b) 500 fest	56.3 fest	5	6	0.008	140	114	105.2	92.5

5c) Tabelle zum n-Decyl-isothiocyanat

Ver- such Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei p _H	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/10	15.73	7.6	16.6	150	2 ccm W	48	a) 400 b) 200	11.25	4	8	6.0	140	113	15.8	79
2	1/10	15.73	11.5	16.6	150	2 ccm OC	24	a) 400 b) 200	11.25	4	6	5.0	138	112	16.8	84
3	1/10	15.73	11.5	16.6	150	2g War. U	24	a) 400 b) 200	11.25	4	7	5.5	142	113	16.0	80
4	1/10	15.73	15.3	16.6	200	1 ccm OC 1 ccm W	24	a) 450 b) 200	11.25	5	7	4.5	135	110	17.2	86
5	1/4	39.32	38.1	41.5	250	2 ccm OC 2g War. U	24	a) 500 b) 250	28.13	4	7	4.5	134	109	43.9	88
6	1/4	39.32	38.1	41.5	300	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 500 b) 250	28.13	4	8	4.0	140	111	44.9	90
7	1/2	78.65	76.2	83	500	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	24	a) 1000 b) 450	56.30	5	7	5.0	130	110	91.7	92
8	1/4	39.32	38.1	41.5	600	1 ccm OC 1 ccm W 1g War. U	24	a) 1000 b) 450	28.13	4	7	5.0	131	110	46.4	93
9	1/2	78.65	76.2	82.6	600	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 1000 b) 500	56.3	4	7	4.0	130	108	90.7	91

6c) Tabelle zum 9-Octadecenyl-isothiocyanat-(I)

Versuch Nr.	Ansatz in Mol	Dithiocarbamat						Oxydation				Destillation			Ausbeute	
		Amin in g	CS ₂ in g	NH ₃ ccm	Wasser in ccm	Emulgator	Rühr- dauer Std.	a) Wasser b) CH ₂ Cl ₂	NaClO ₂ in g	Rühr- dauer Std.	Brechen d. Emuls. bei pH	Druck in mm Hg	Ölbad- temp.	Siede- punkt	in g	in %
1	1/10	26.75	11.5	16.6	250	2 ccm OC	24	a) 400 b) 200	11.25	4	6	0.01	178	139	22.0	71
2	1/4	66.88	38.0	41.5	450	ohne	48	a) 500 b) 250	28.13	5	9	0.003	167	132	54.2	70
3	1/4	66.88	28.6	41.5	400	3 ccm OC	48	a) 500 b) 300	28.13	4	6	0.01	180	140	60.4	78
4	1/4	66.88	28.6	41.5	400	3 ccm W	24	a) 450 b) 250	28.13	4	7	0.001	166	128	65.0	84
5	1/2	133.8	57.2	83	750	5 ccm W	48	a) 800 b) 400	56.25	6	7	0.002	170	127	131.6	85
6	1/1	267.5	114	166	1000	8 ccm W	48	a) 1500 b) 750	112.5	6	8	0.002	170	128	275.5	89
7	1/2	133.8	76.0	83	600	2 ccm OC 2 ccm W	48	a) 800 b) 400	56.25	4	7	0.003	171	135	123.9	80
8	1/2	133.8	76.0	83	600	2 ccm OC 2 ccm W 2g War. U	48	a) 900 b) 400	112.5	4	7	0.003	170	133	127.0	82
9	1/2	133.8	114	83	750	6 ccm W	24	a) 1200 b) 500	112.5	4	8	0.002	167	128	139.5	90
10	1/1	267.5	114	166	1200	12 ccm W	48	a) 1500 b) 750	112.5	6	9	0.002	167	129	272.5	88

Literaturverzeichnis

- 1) VII. Mitt. E. Schmidt, F. Zaller, F. Moosmüller und E. Kammerl;
A. 585, 230 (1954).
VIII. Mitt. E. Schmidt, E. Kammerl, D. Ross, F. Zaller;
A. 594, 233 (1955).
- 2) I. Mitt. E. Schmidt, F. Hitzler, E. Lahde; B. 71, 1933 (1938).
II. Mitt. E. Schmidt u. W. Striewsky; B. 73, 286 (1940).
III. Mitt. E. Schmidt u. W. Striewsky; B. 74, 1285 (1941)
IV. Mitt. E. Schmidt, W. Striewsky, F. Hitzler;
A. 560, 222 (1948).
V. Mitt. E. Schmidt, W. Striewsky, M. Seefelder, F. Hitzler;
A. 568, 192 (1950).
VI. Mitt. E. Schmidt u. M. Seefelder; A. 571, 83 (1951).
VII. Mitt.: Vgl. Anm. 1)
VIII. Mitt.: Vgl. Anm. 1)
- 3) M. K. Schwitzer; Ind. Chim. Belg. 20, Spez. 3, 738 (1954)
- 4) z. B. ARMOUR u. CO., Chicago/USA und LILJEHOLMENS STEARINFABRIKS
AB, Stockholm/Schweden.
- 5) M. K. Schwitzer; Continuous Processing of Fats, L. Hill Ltd., London (1952).
- 6) R. H. Potts; J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 49 (1953).
- 7) M. K. Schwitzer; Soap, Perf., Cosm. 26, 1148 (1953).
- 8) R. L. Kenyon, D. V. Stingley, H. P. Young;
Ind. Engl. Chem. 42, 202 (1952).
- 9) H. Adkins, H. R. Billica; J. Am. Chem. Soc. 70, 695 (1948).
- 10) H. L. Klöpping, G. J. M. van der Kerk; R. 70, 949 (1951).
- 11) H. Dannberg, H. Stickl, F. Wenzel; Hoppe-Seyler 303, 248 (1956).
P. Klesse, P. Lukoschek; Arzneimittelforschung 5, 505 (1955 9).
A. G. Winter; Naturwissenschaften 41, 337, 379 (1954).
- 12) E. Schmidt und Mitarb.; vgl. Anm. 1)
- 13) G. Ponzio; Gazz. Chim. Ital. 26 II, 323; Bull. Soc. Chim. France 18,
225 (1897).
- 14) Anschütz; A. 371, 226 (1909).
- 15) Hersteller: ELEKTROCHEMISCHE WERKE HÖLLRIEGELSKREUTH.
- 16) Nach der Oxydation des Dithiocarbamats wird der Verbrauch an NaClO_2
durch jodometrische Titration von 1 ml der wässrigen Phase des Reaktions-
gemisches mit $n/10 \text{ Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ -Lösung bestimmt: $\text{NaClO}_2 + 4 \text{ KJ} = 2 \text{ J}_2 +$
 $\text{NaCl} + 4 \text{ KCl} + 2 \text{ H}_2 \text{O}$.
- 17) Nach Gmelin, Bd. 6, 297, Levi, G. 5/II, 58 (1922), C. 1923 I, 1482, wird
 $\text{H}_2 \text{S}$ durch alkalische Chlorit-Lösung bis zum Sulfat oxydiert.

- 18) Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, H. Rauen; B. 74, 1372 (1941): Dialkylierte Thioharnstoffe eignen sich zum Nachweis höherer aliphatischer Amine.
- 19) F. Hütter; B. 80, 273.
- 20) vgl. J. H. Schulman und E. G. Cockbain, Trans. Faraday Soc. 36, 651 ff, 661 ff [1940]; C. 1941, 2640.
- 21) Nach der Gleichung, Liebigs Ann. Chem. 594, 233 [1955] würden 0.25 Mol Natriumchlorit für die Umsetzung mit dem Dithiocarbamat aus 0.5 Mol Amin genügen; siehe dort S. 234, Anm. 7.
- 22) vgl. Liebigs Ann. Chem. 612, 13, Anm. 16, 14 Anm. 18 [1958].
- 23) vgl. Liebigs Ann. Chem. 612, 14 unter d) [1958].
- 24) vgl. Liebigs Ann. Chem. 594, 234 unter 3b) [1955].
- 25) vgl. Liebigs Ann. Chem. 612, 15 unter e) [1958].
- 26) Während der Destillation taucht der Claisenkolben bis etwa 2 cm unterhalb seines Abflussrohres in das Bad, dessen Öl mechanisch gerührt wird. Dieses Rühren des Ölbad hat sich als nützlich erwiesen, da sonst Temperaturdifferenzen im Ölbad auftreten und als Folge davon die Siedetemperatur der Isothiocyanate ständig Schwankungen unterworfen ist; vgl. Liebigs Ann. Chem. 612, 14 Anm. 21 [1958].
- 27) vgl. Dissertation D. Ross, Uni. München (1957) und Liebigs Ann. Chem. 612, 12 II (1958).
- 28) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffrey, J. Leicester; J. chem. Soc. (London) 1952, 514.
- 29) Sell und Zierold; B. 7, 1228 (1874).
- 30) Diese Verbindung entsteht nach NEF auch durch Anlagerung von Chlor an Phenyl-isonitril; vgl. Liebigs Ann. Chem. 270, 282 (1892).
- 31) R. S. Bly, G. A. Perkins, W. Lee Lewis; Am. Soc. 44, 2896 (1922).
- 32) A. F. Dellmeier; Uni. München (1959).
- 33) vgl. A. Chim. 17, (4), 216.
- 34) vgl. Liebigs Ann. Chem. 280, 320.
- 35) vgl. Andrejs Zvejnieks; Svensk Kem. Tidskr. 66 (1954): 11, S. 316 ff.

Lebenslauf

Am 13. Januar 1922 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Alois Fehr und seiner Ehefrau Thea, geb. Haider, in Bobingen geboren.

Von 1928 bis 1932 besuchte ich die Volksschule in Bobingen und von 1932 bis 1940 das humanistische Gymnasium bei St. Anna in Augsburg, wo ich im März 1940 die Reifeprüfung bestand.

Von April 1940 bis September 1940 genügte ich meiner Dienstpflicht beim Reichsarbeitsdienst.

Im September 1940 begann ich mein Chemiestudium an der Universität München, wurde aber bereits nach zwei Trimestern zur Wehrmacht einberufen.

Von 1941 bis 1944 war ich als Angehöriger der Flakartillerie an der franz. Atlantikküste eingesetzt. Im August 1944 geriet ich in englische Gefangenschaft. Als Kriegsgefangener verbrachte ich die Zeit von 1944 bis 1946 in canadischen und von 1946 bis 1948 in englischen Lagern.

Nach meiner Entlassung aus Kriegsgefangenschaft begann ich im Wintersemester 1948 wieder mit dem Chemiestudium. Im Dezember 1955 bestand ich die Diplomhauptprüfung für Chemiker mit Erfolg und begann anschliessend mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

